HIDRÓGENO Y SU ALMACENAMIENTO

El futuro de la energía eléctrica

Roque Aguado Molina
José Luis Casteleiro Roca
Esteban Jove Pérez
Francisco Zayas Gato
Héctor Quintián Pardo
José Luis Calvo Rolle

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Hidrógeno y su almacenamiento
El futuro de la energía eléctrica

Roque Aguado Molina

José Luis Casteleiro Roca

Esteban Jove Pérez

Francisco Zayas Gato

Héctor Quintián Pardo

José Luis Calvo Rolle

A Coruña, 2021

Servizo de Publicacións
Universidade da Coruña

Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica

Roque Aguado Molina 0000-0002-7598-8602
José Luis Casteleiro Roca 0000-0001-9740-6477
Esteban Jove Pérez 0000-0002-0625-359X
Francisco Zayas Gato 0000-0002-0994-1961
Héctor Quintián Pardo 0000-0002-0268-7999
José Luis Calvo Rolle 0000-0002-2333-8405

A Coruña, 2021
Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións
DOI: https://doi.org/10.17979/spudc.9788497497985

N° de páginas: XII, 154
Índice: pp.III-IX

Depósito Legal: C 73-2021
ISBN: 978-84-9749-798-5

CDU: 546.11:620.97 | 621.352
Thema: THRB | THRH | THX

Diseño de cubierta: Vanesa Loureiro Vázquez
Ilustración utilizada en la cubierta: "Sustainable Energy - The Noun Project.svg" [CC0 1.0]

EDICIÓN
Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións
https://www.udc.gal/publicacions

Índice

Listado de figuras

Listado de tablas

Resumen

El almacenamiento de energía es vital en una economía global moderna, en la que las energías renovables, con un inherente carácter variable y estacional, adquieran un protagonismo mayoritario. Una opción para el almacenamiento de energía consiste en la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua con excedentes de electricidad de origen renovable, que posteriormente se puede utilizar nuevamente para producir electricidad en una pila de combustible, un motor de combustión interna o una turbina de gas, entre otras numerosas aplicaciones. El almacenamiento de hidrógeno renovable, cada vez más cerca de alcanzar la competitividad económica, está disfrutando de un impulso político y empresarial sin precedentes, y se espera que la cantidad de proyectos y políticas favorables en el mundo aumenten rápidamente en los próximos años. El creciente interés en esta alternativa de almacenamiento está motivado por la urgencia de la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, por la caída de los costes de las energías renovables y por los desafíos de integración de sistemas energéticos derivados de la creciente participación de las energías renovables no gestionables. Este libro trata de examinar las distintas tecnologías disponibles para la producción, almacenamiento y utilización final del hidrógeno como vector energético.

Abstract

Energy storage plays a key role in the modern global economy, in which variable renewable energies are growingly acquiring a major part. One option for energy storage is the production of hydrogen through electrolysis of water with renewable electricity, which can later be used again to produce electricity in a fuel cell, internal combustion engine or gas turbine, among other applications. Renewable hydrogen is quickly approaching economic competitiveness and enjoying unprecedented political and business momentum, with the number of favorable policies and projects worldwide expected to increase rapidly in the coming years. The rising interest in this storage alternative is driven by the urgency of greenhouse gas emission mitigation, by the falling costs of renewable power and by systems integration challenges due to rising shares of variable renewable power supply. This book aims at reviewing the different available technologies for hydrogen production, storage and final use as an energy vector.

Resumo

O almacenamento de enerxía é vital nunha economía global moderna, na que as enerxías renovables, cun inherente carácter variable e estacional, adquiran un protagonismo maioritario. Unha opción para o almacenamento de enerxía consiste na produción de hidróxeno a través da electrólise da auga con excedentes de electricidade de orixe renovable, que posteriormente pódese utilizar novamente para producir electricidade nunha pila de combustible, un motor de combustión interna ou unha turbina de gas, entre outras numerosas aplicacións. O almacenamento de hidróxeno renovable, cada vez máis preto de alcanzar a competitividade económica, está a gozar dun impulso político e empresarial sen precedentes, e espérase que a cantidade de proxectos e políticas favorables no mundo aumenten rapidamente nos próximos anos. O crecente interese nesta alternativa de almacenamento está motivado pola urxencia da redución das emisións de gases de efecto invernadoiro, pola caída dos custos das enerxías renovables e polos desafíos de integración de sistemas enerxéticos derivados da crecente participación das enerxías renovables non xestionables. Este libro trata de examinar as distintas tecnoloxías dispoñibles para a produción, almacenamento e utilización final do hidróxeno como vector enerxético.

Capítulo 1

Sistemas de almacenamiento de energía

Desde el descubrimiento de la electricidad, se han estado buscando y desarrollando métodos efectivos para almacenar esta forma de energía y posteriormente liberarla de forma controlada para satisfacer la demanda. La industria del almacenamiento de energía continúa creciendo, evolucionando, adaptándose e innovando en respuesta a las necesidades energéticas y a los avances tecnológicos. Los sistemas de almacenamiento de energía proporcionan numerosos enfoques tecnológicos para administrar eficientemente el suministro de energía, con el fin de crear una infraestructura energética más resistente y proporcionar flexibilidad y ahorros económicos a los consumidores.

Antes de comenzar a describir las distintas tecnologías de almacenamiento de energía existentes, es fundamental definir el concepto de almacenamiento de energía. Un sistema de almacenamiento de energía es un dispositivo o instalación para conservar una determinada cantidad de energía en alguna forma y extraerla posteriormente cuando se requiera en la misma forma o en otra diferente para realizar alguna operación útil. En los sistemas de almacenamiento de energía, la energía se acumula para su uso posterior, a través de tres etapas: carga, almacenamiento y descarga, proporcionando un ciclo de almacenamiento completo, como se observa en la Figura 1.1.

Habitualmente, el almacenamiento de energía requiere transformaciones entre las diversas formas de energía existentes, que se pueden agrupar principalmente en dos categorías: energía primaria y secundaria. La primera categoría incluye todas las formas de energía que no están sujetas a ningún tipo de proceso previo de conversión o transformación. El carbón, el gas natural, el petróleo crudo, el viento, la energía solar, las mareas, la energía geotérmica, la caída de agua, etc. son formas de energía primaria; mientras que la electricidad, el calor, el hidrógeno, la gasolina, el diésel, etc. son formas secundarias de energía, pues son producto de procesos de conversión o transformación de otras formas de energía. De acuerdo con

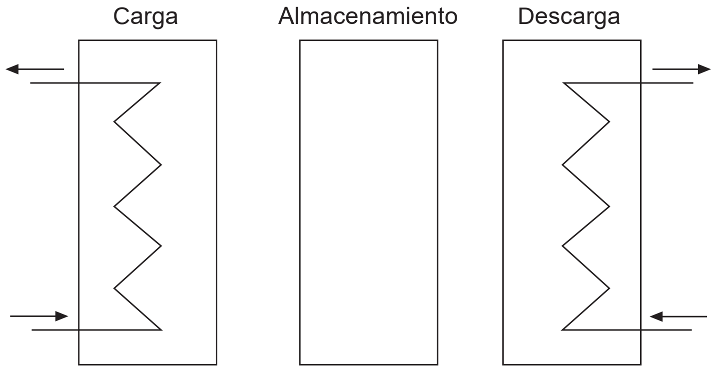


Figura 1.1: Ciclo completo de almacenamiento de energía en un sistema genérico. (Fuente: elaboración propia).

esta clasificación, el almacenamiento de energía también se puede clasificar como almacenamiento de energía primaria y secundaria [1]. De esta manera, un sistema de almacenamiento secundario se define como una instalación especialmente diseñada para recibir una determinada forma de energía generada por el sistema energético, convertirla a otra forma de energía adecuada para su almacenamiento durante un tiempo determinado y devolverla al sistema energético en la forma requerida por el consumidor [2].

De acuerdo con los trabajos disponibles en la literatura científica, no existe una forma única de clasificar las tecnologías de almacenamiento. Generalmente, se suelen clasificar de acuerdo con el propósito para el cual se almacena la energía. Por ello, se puede agrupar en primer lugar el almacenamiento de energía en eléctrico y térmico [1]. Conviene reseñar que cuando la electricidad se transforma en otra forma de energía estable y se almacena, pero después se restaura nuevamente como energía eléctrica, el proceso se denomina «almacenamiento de energía eléctrica»; mientras que cuando la energía almacenada se restaura en forma de energía térmica (calor o frío), el proceso se denomina «almacenamiento de energía térmica» [3].

Existen numerosos ámbitos y aplicaciones en las que habitualmente se requiere disponer o gestionar energía en sus diversas formas. La transformación de cualquier forma de energía en otra para su posterior almacenamiento generalmente no suele ser eficiente. Sin embargo, se justifica la utilización de sistemas de acumulación y almacenamiento de energía para fundamentalmente atender a los desajustes entre la demanda y el suministro energético que se indican a continuación [4]:

- Diferencia horaria entre la generación y el consumo energético.
- Diferencia en el coste energético entre las horas punta y las horas valle del día.
- Distancia entre las fuentes energéticas y los puntos de consumo en sistemas autónomos.

La energía eléctrica es la forma de energía más versátil, debido a su generación a partir de fuentes muy diversas, a su facilidad para transportarse a largas distancias y a su capacidad

para transformarse en otras formas de energía. El sistema eléctrico convencional vincula los siguientes elementos: combustible/fuente de energía, generación, transporte, distribución y comercialización. Actualmente, las redes eléctricas sin sistemas de almacenamiento afrontan desafíos técnicos de imprevisibilidad, utilización ineficiente de la energía generada, congestión, seguridad y baja calidad de la energía. Por ello, se espera que los sistemas de almacenamiento de energía adquieran una mayor importancia en el futuro, ofreciendo mayor flexibilidad a las redes eléctricas [5].

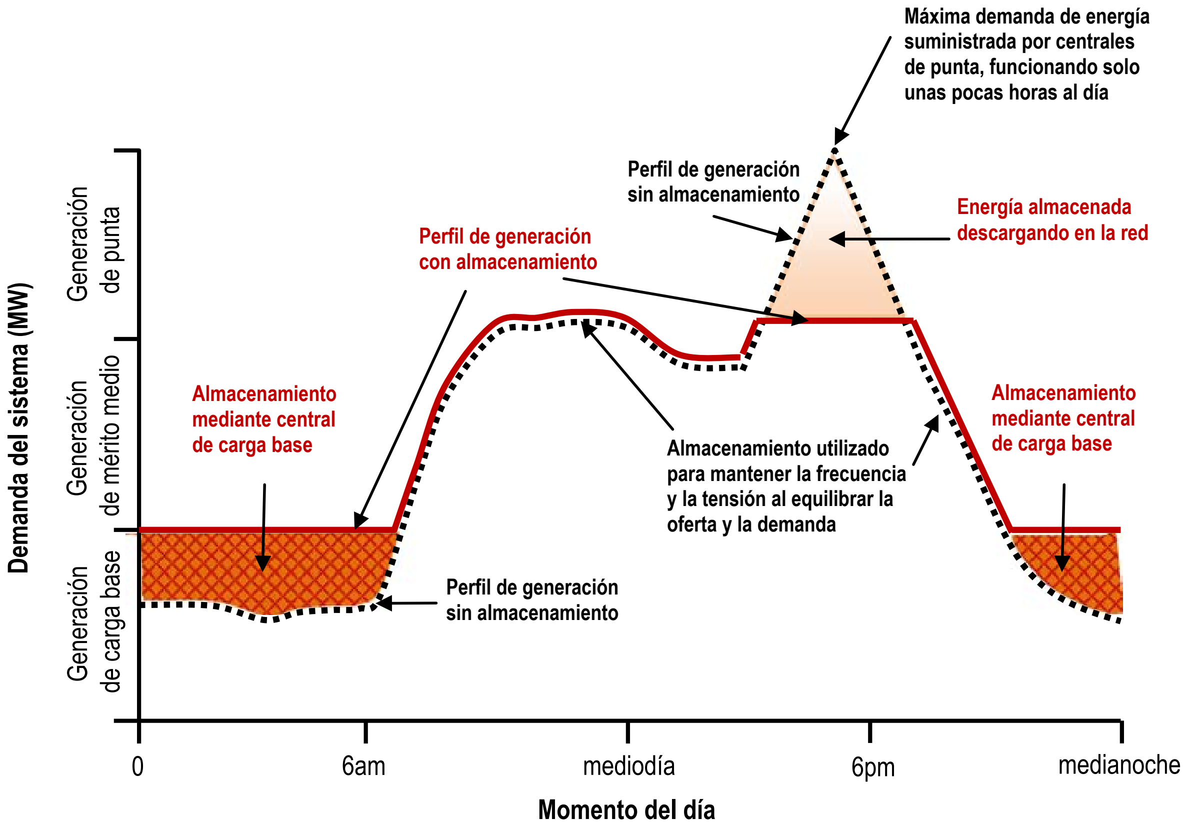


Figura 1.2: Perfil de carga de un sistema de almacenamiento de energía de gran capacidad. (Fuente: adaptado a partir de [5]).

La Figura 1.2 muestra el papel de los sistemas de almacenamiento de energía a gran escala con generación de carga base, generación de mérito intermedio y generación de punta, en diferentes períodos del día. Un sistema de almacenamiento a gran escala podría proporcionar electricidad durante los períodos punta a costes óptimos, facilitar la reducción de las pérdidas de transporte y mejorar la calidad y fiabilidad de la red eléctrica. A continuación se enumeran las aplicaciones más importantes de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica [5]:

1. **Arbitraje regulador de energía.** Consiste en almacenar electricidad durante los periodos valle cuando su coste es bajo para posteriormente venderla en los períodos punta de mayor demanda cuando el coste es alto.

2. **Nivelación de carga.** Es la utilización de la energía almacenada en los períodos punta, reduciendo la necesidad de la generación con centrales de punta.

3. **Integración renovable.** Los sistemas de almacenamiento podrían minimizar los efectos del carácter intermitente de los recursos energéticos renovables no gestionables y aumentar su penetración en las redes eléctricas.

4. **Reserva rodante.** Los sistemas de almacenamiento pueden reducir la necesidad de generadores a carga parcial en los sistemas de energía. Estos generadores de reserva rodante suelen estar operativos para proporcionar potencia casi instantáneamente en caso de cualquier fallo repentino de un generador principal, pero los sistemas de almacenamiento podrían sustituirlos.

5. **Suministro ininterrumpido.** Esto implica la utilización de los sistemas de almacenamiento de energía como fuente de alimentación ininterrumpida (UPS) de respaldo, de forma que permitan abordar interrupciones en el suministro y/o evitar picos de tensión.

6. **Regulación de frecuencia.** Se basa en proporcionar estabilidad de frecuencia a las redes eléctricas por medio de las características de carga y descarga de los sistemas de almacenamiento de energía, regulando así la tensión y la frecuencia.

7. **Aplazamiento de inversiones.** Consiste en la utilización de los sistemas de almacenamiento para retrasar la inversión en infraestructuras de transporte y distribución.

Un sistema genérico de almacenamiento de energía eléctrica, como se muestra en la Figura 1.3, consta de un sistema de transformación de potencia a la entrada (PTS IN), un centro de almacenamiento (CS) y un sistema de transformación de potencia de salida (PTS OUT). Asimismo, deben incluir un sistema de control de carga y descarga (CDCS) que regule y gestione automáticamente la carga y descarga del sistema, además de una conexión a la red eléctrica o alimentación a una carga [2, 5].

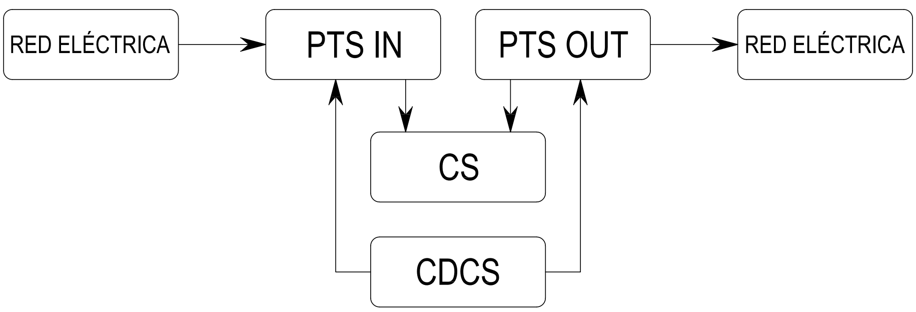


Figura 1.3: Esquema de un sistema genérico de almacenamiento de energía eléctrica. (Fuente: elaboración propia).

Los PTS tienen la función de permitir y controlar el intercambio de energía entre la red eléctrica y el centro de almacenamiento. Existen dos formas posibles de conectar el sistema

de almacenamiento de energía a la red eléctrica, cuya configuración se muestra esquemáticamente Figura 1.4: conexión en paralelo y conexión en serie [2]. En el caso de la conexión en serie, el sistema de almacenamiento debe actuar además como línea de transmisión, por lo que su potencia nominal ha de satisfacer los requisitos del sistema para estas líneas, ya que toda la energía generada pasa a través de sus PTS. En el sistema almacenamiento de energía con conexión en paralelo, el intercambio de energía entre el CS y la red eléctrica pasa a través de los PTS, por lo que la potencia nominal de estos elementos del sistema también debe satisfacer los requisitos de la red eléctrica.

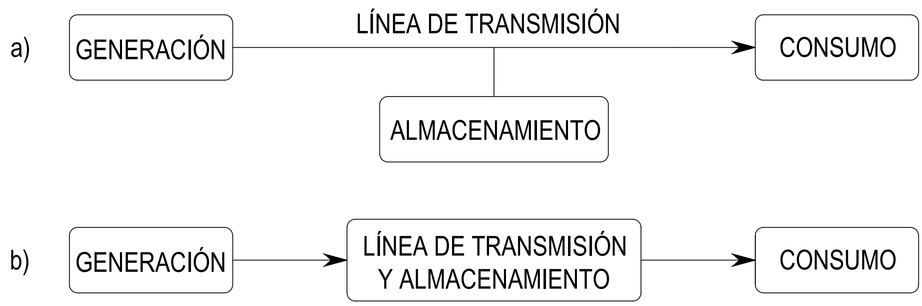


Figura 1.4: Esquema de la posición del centro de almacenamiento dentro de un sistema de energía. a) Conexión en paralelo convencional, b) Conexión en serie. (Fuente: elaboración propia).

El CS es tan sólo un depósito de energía del que se puede extraer energía, a una determinada potencia dentro de los márgenes de capacidad del PTS, hasta que se descargue. Consta de dos partes: medio de almacenamiento y medio de contención. Existen los siguientes tipos de CS [2]:

- **Térmico**, utilizando calor sensible o latente en el medio de almacenamiento.
- **Mecánico**, utilizando formas de energía potenciales, cinéticas o elásticas.
- **Químico**, utilizando energía químicamente ligada al medio de almacenamiento.
- **Eléctrico**, utilizando energía electromagnética o electrostática en el medio de almacenamiento.

El CDCS es un microordenador con el correspondiente software especialmente diseñado para controlar los niveles de potencia de carga y descarga de acuerdo con los requisitos de la red eléctrica o carga externa. Se trata de una parte esencial de cualquier dispositivo de almacenamiento y generalmente se compone de una serie de sensores ubicados en ciertos nodos del sistema de alimentación, tanto en los PTS y como en el CS. La información de estos sensores se recopila y procesa en un controlador que gestiona los flujos de energía en los PTS.

Dado que los sistemas de almacenamiento de energía no son fuentes de energía ideales, siempre existen pérdidas exergéticas en cada etapa del proceso de almacenamiento que originan que la energía útil a la salida sea inferior a la energía de entrada al sistema [6]. En la Figura 1.5 se muestra el balance de energía para un almacenamiento de energía genérico en un diagrama de Sankey, en el se refleja que existen tres tipos de pérdidas, que se corresponden con cada una de las etapas de las que constan estos sistemas: carga, almacenamiento y descarga.

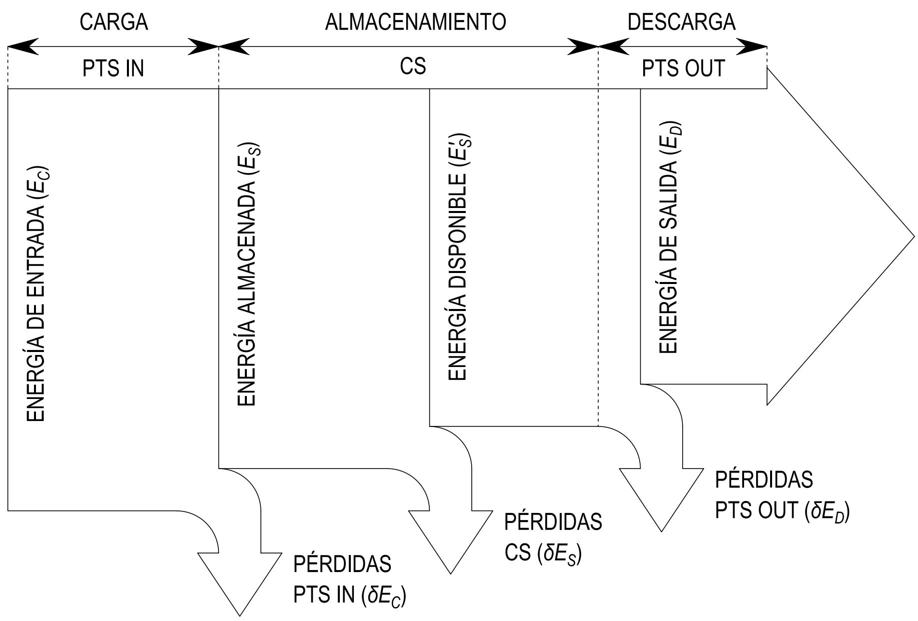


Figura 1.5: Balance energético en un sistema de almacenamiento genérico. (Fuente: elaboración propia).

Teniendo en cuenta las pérdidas energéticas en el sistema de almacenamiento representado en la Figura 1.5, la ecuación del balance energético resulta:

$$E_C - \delta E_C - \delta E_S - \delta E_D - E_D = 0 \tag{1.1}$$

donde:
- E_C = Energía de entrada durante la carga del sistema de almacenamiento.
- E_S = Energía acumulada en el sistema de almacenamiento.
- E'_S = Energía disponible en el sistema de almacenamiento.
- E_D = Energía de salida durante la descarga del sistema de almacenamiento.
- δE_C, δE_S, δE_D = Pérdidas energéticas durante la carga, almacenamiento y descarga.

La autodescarga (δE_S) es una característica inherente a los sistemas de almacenamiento

de energía. Estas pérdidas dependen del tiempo en el que la energía permanezca almacenada y determinan la duración máxima del almacenamiento, delimitando el rango de aplicación del sistema. Asimismo, frecuentemente se requieren otros consumos de energía para compensar las pérdidas de autodescarga y/o mantener ciertas condiciones de operación requeridas para algunos sistemas de almacenamiento de energía (como mantener una temperatura suficientemente alta o baja, crear y mantener vacío, etc.). Estos consumos de energía se conocen como pérdidas parásitas [7].

El rendimiento del sistema de almacenamiento por cada ciclo de carga y descarga se determina como el cociente entre la energía obtenida en la descarga y el aporte energético previo para la carga:

$$\eta = \frac{E_D}{E_C} = \frac{E_C - \delta E_C - \delta E_S - \delta E_D}{E_C} = 1 - \frac{\delta E_C + \delta E_S + \delta E_D}{E_C} \tag{1.2}$$

La expresión de la ec. 1.2, tiene en cuenta todas las pérdidas intermedias. El rendimiento global del sistema de almacenamiento se puede desglosar como se muestra en la ec 1.3.

$$\eta = \eta_C \cdot \eta_S \cdot \eta_D = \frac{E_S}{E_C} \cdot \frac{E'_S}{E_S} \cdot \frac{E_D}{E'_S} = \frac{E_D}{E_C} \tag{1.3}$$

donde:
η_C = Rendimiento del sistema de carga.
η_S = Rendimiento del centro de almacenamiento.
η_D = Rendimiento del sistema de descarga.

Las pérdidas de energía totales en el sistema de almacenamiento (δE) se pueden determinar en función de la energía acumulada inicialmente tras la carga (E_S) de la siguiente manera:

$$\delta E = E_C - E_D = \frac{E_S}{\eta_C} - E_D = E_S \frac{\left(1 - \eta_C \frac{E_D}{E_S}\right)}{\eta_C} = E_S \frac{(1 - \eta_C \eta_S \eta_D)}{\eta_C} = E_S \frac{(1 - \eta)}{\eta_C} \tag{1.4}$$

Como se ha podido comprobar en la ec. 1.4, las transformaciones energéticas durante las etapas de carga, almacenamiento y descarga de los sistemas de almacenamiento suelen estar provistas de pérdidas significativas, que reducen el rendimiento global del sistema de almacenamiento. No obstante, las ventajas de los sistemas de almacenamiento son numerosas y pueden llegar a compensar estas pérdidas energéticas. A continuación se indican los principales beneficios que se pueden obtener tras implementar sistemas de almacenamiento de energía eléctrica en sistemas energéticos:

- Mejor economía: reducción de costes operativos y de capital. El almacenamiento de energía puede reducir los costes operativos de alimentación de la red, de los servicios

de regulación de frecuencia y de la reserva rodante, así como también compensar los costes para los consumidores, almacenando energía a menor coste para usarla más tarde, durante períodos punta con tarifas de electricidad más caras. Además, en caso de breves interrupciones en el suministro, el almacenamiento de energía puede evitar interrupciones costosas a los consumidores, permitiéndoles continuar con el transcurso de sus operaciones habituales y ahorrándoles el inconveniente de no disponer de electricidad.

- Mayor eficiencia: uso más eficiente de la energía. El almacenamiento de energía permite conservar la energía para un momento de demanda posterior, mejorando la eficiencia y capacidad de la red eléctrica.

- Menor contaminación del medio ambiente y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. El aumento de la eficiencia en el uso de la energía conlleva menores pérdidas exergéticas, que están directamente relacionadas con la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Además, al introducir más flexibilidad en la red, el almacenamiento de energía puede ayudar a integrar más recursos energéticos renovables no gestionables y/o distribuidos. También puede mejorar la eficiencia de la red (aumentando el factor de capacidad de los recursos existentes) y compensar la necesidad de construir nuevas centrales energéticas con picos de emisión de contaminación.

- Mejor rendimiento y fiabilidad del sistema. El almacenamiento de energía puede proporcionar energía de respaldo durante interrupciones en el suministro, aportando flexibilidad a la red y garantizando una alimentación ininterrumpida a los consumidores.

El almacenamiento de energía eléctrica se suele subclasificar de la siguiente manera: mecánico (potencial, cinético o elástico), eléctrico, químico, electroquímico, y térmico/criogénico [1–3, 6–8]. Actualmente existen varias tecnologías de almacenamiento disponibles en diferentes etapas de desarrollo: bombeo hidroeléctrico, aire comprimido, volantes de inercia, hidrógeno, baterías y baterías de flujo, supercondensadores, bobinas superconductoras, etc. [1]. Cada tecnología tiene sus propias características y escala de aplicación. La Figura 1.6 muestra una clasificación general de las principales formas de energía almacenables y sus tecnologías asociadas.

Los sistemas de almacenamiento mostrados en la Figura 1.6 se basan en diferentes principios físicos, por lo que una comparación directa de estos sistemas de almacenamiento puede resultar muy compleja. Por lo tanto, parece razonable realizar las comparaciones seleccionando una serie de características comunes a cualquier tipo de sistema de almacenamiento de energía. Las siguientes características generales son clave para las comparaciones entre diferentes sistemas de almacenamiento [2]:

- Densidad de energía por unidad de masa y de volumen.

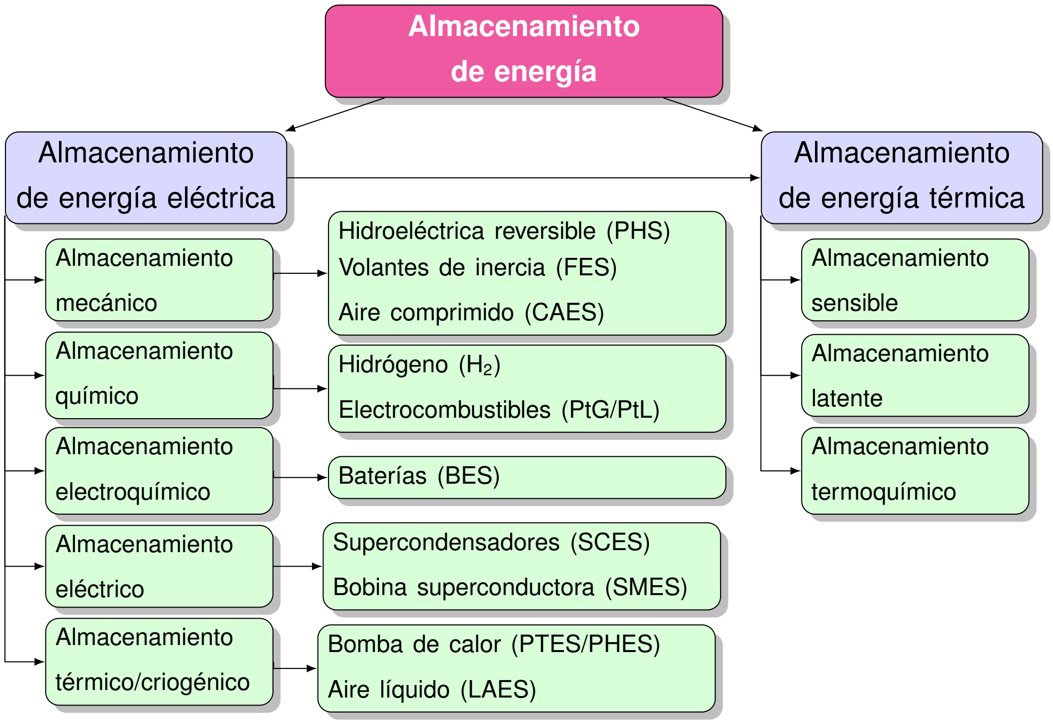


Figura 1.6: Clasificación general de los sistemas de almacenamiento de energía. (Fuente: elaboración propia).

- Densidad de potencia por unidad de masa y de volumen.
- Rendimiento por ciclo de carga y descarga.
- Número máximo de ciclos de carga y descarga.
- Vida útil.
- Tiempo de respuesta.
- Rango de potencia óptimo.
- Rango de energía óptimo.
- Requisitos de ubicación.

Asimismo, estas tecnologías de almacenamiento de energía tienen diferentes propiedades intrínsecas que determinan su idoneidad técnica para ciertas aplicaciones o proporcionan ciertos servicios a los sistemas energéticos (Figura 1.7). No obstante, dependiendo de sus tiempos de descarga —a tiempos de descarga a potencia nominal que varían de segundos a horas y a potencias nominales del sistema del orden de kW a GW— estas tecnologías son más adecuadas para aplicaciones específicas en sistemas eléctricos.

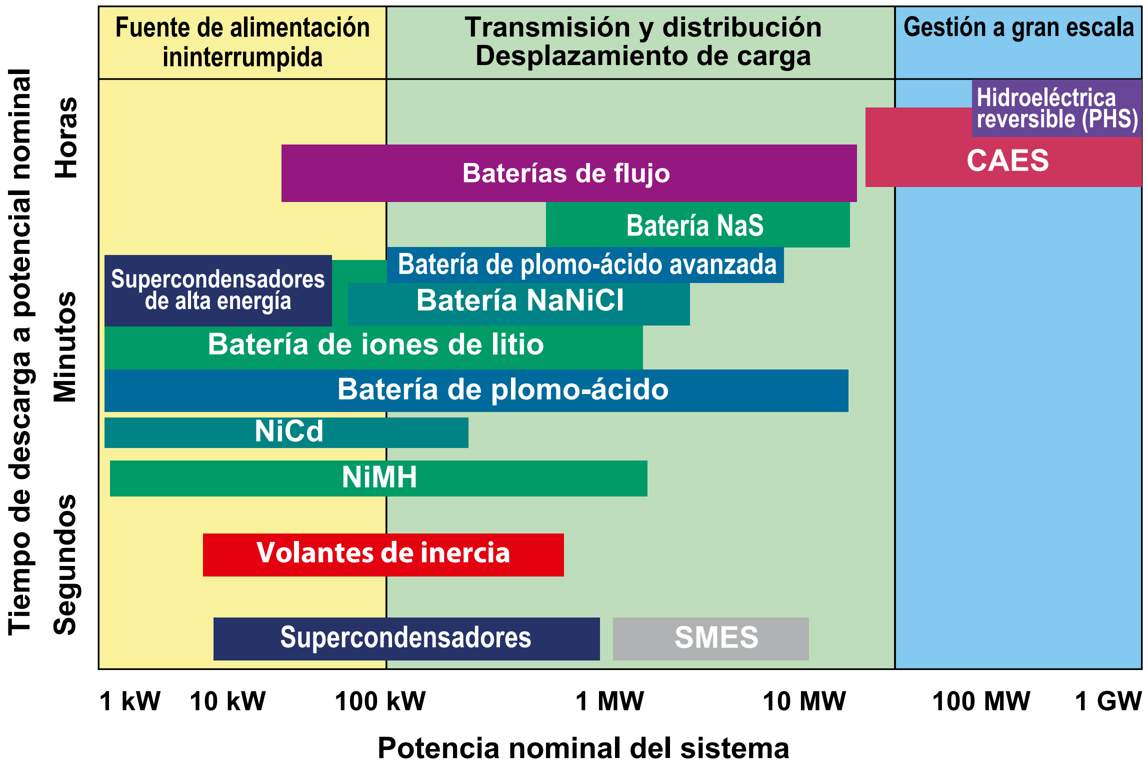


Figura 1.7: Posicionamiento de diversas tecnologías de almacenamiento de energía según su potencia nominal y tiempos de descarga a potencia nominal. (Fuente: adaptado a partir de [9]).

El almacenamiento hidroeléctrico reversible, el aire comprimido y las baterías de flujo pueden considerarse tecnologías maduras de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala [3, 10], pero sus limitaciones en términos de restricciones geográficas, alto coste de capital o bajo ciclo de vida justifican la necesidad de estudiar y desarrollar nuevas tecnologías de almacenamiento a gran escala y más fiables como el hidrógeno o el almacenamiento térmico [3], que aún se encuentran en fases de desarrollo. El almacenamiento de hidrógeno es una tecnología emergente de creciente interés que se tratará con detalle a lo largo del libro, mientras que el almacenamiento térmico también puede suponer una contribución significativa para futuras aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala debido a su densidad energética relativamente alta, bajo coste por capacidad de almacenamiento, espacio de instalación reducido y ausencia de limitaciones geográficas o de tamaño. Por otro lado, las baterías, supercondensadores, volantes de inercia y bobinas superconductoras tienen tiempos de descarga mucho más cortos y generalmente se reservan para aplicaciones en las que se requiere un suministro de energía ininterrumpido o una cierta autonomía [9].

1.1 Almacenamiento mecánico

Los sistemas de almacenamiento mecánico almacenan la energía eléctrica en forma de energía potencial, cinética o elástica. Entre los sistemas de sistemas de almacenamiento me-

cánico, se incluyen el almacenamiento hidroeléctrico reversible, el almacenamiento de aire comprimido, el almacenamiento de energía por gravedad y almacenamiento en volantes de inercia. El almacenamiento de energía por gravedad es una tecnología en desarrollo cuyo principio de operación es muy similar al del almacenamiento hidroeléctrico reversible, siendo su principal ventaja la ausencia de limitaciones geográficas, por lo que se no se discutirá de forma independiente. De las tecnologías mencionadas, únicamente se consideran tecnologías de almacenamiento de electricidad a gran escala las tres primeras [3].

1.1.1 Almacenamiento hidroeléctrico reversible

El almacenamiento hidroeléctrico reversible (PHS, del inglés *Pumped Hydroelectricity Storage*) es la tecnología de almacenamiento de energía a gran escala más ampliamente utilizada con diferencia. Se trata de una tecnología madura que se comenzó a comercializar durante la década de 1890 [3, 9]. Este sistema almacena la energía eléctrica en forma de energía potencial gravitatoria, bombeando agua entre dos embalses ubicados a diferentes alturas conectados mediante tuberías, una bomba/turbina y un motor/generador eléctrico. El sistema de bombeo permite, utilizando energía externa, elevar agua a través de la tubería desde el embalse situado en la cota inferior al superior durante las horas valle, cuando la demanda de electricidad es baja y hay producción excedente en el sistema. Esto constituye el proceso de carga del sistema de almacenamiento de energía. La bomba y la turbina están conectadas a un sistema motor/generador eléctrico reversible. Durante las horas puntas del consumo con mayor demanda de electricidad, el flujo de agua se invierte y el agua acumulada en el depósito superior se libera hacia el depósito inferior, pasando a través de la turbina acoplada al sistema de generación de electricidad. La electricidad generada se alimenta a la red (Figura 1.8).

La bomba y la turbina pueden ser máquinas separadas o un mismo dispositivo que proporcione ambas funciones. En el segundo caso, la turbomáquina se denomina bomba-turbina reversible. Del mismo modo, el sistema generador/motor eléctrico reversible puede estar formado por dos dispositivos separados (un motor que mueve la bomba y un generador conectado a la turbina) o una máquina eléctrica única (un motor/generador).

La energía almacenada en un sistema PHS es directamente proporcional al volumen de agua que se almacena en el embalse superior y la diferencia de altura entre los embalses. El agua almacenada en la cota superior podría producir energía eléctrica dos veces, cuando se libera y turbina desde los embalses superior e inferior, en caso de que en el embalse inferior ya exista una central. No obstante, a menudo se usan grandes lagos o ríos como depósitos inferiores para reducir costes de construcción de un segundo embalse. Los sistemas PHS son actualmente los únicos que permiten almacenamiento masivo de electricidad de forma económica, ofreciendo importantes ventajas para gestionar la cobertura de las horas punta.

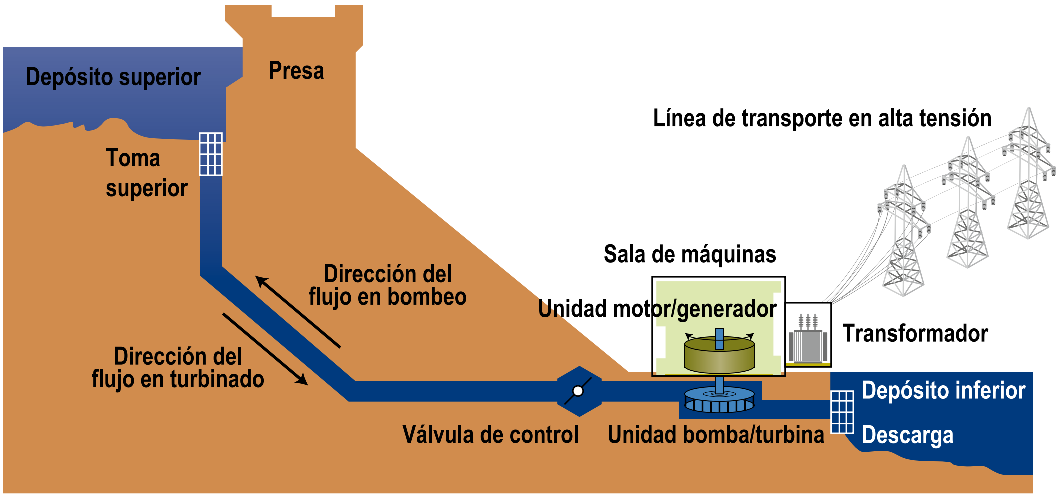


Figura 1.8: Esquema de una instalación de almacenamiento hidroeléctrico reversible (PHS). (Fuente: adaptado a partir de [9]).

Los sistemas PHS en la actualidad cubren el 99 % de las instalaciones de almacenamiento de energía a gran escala del mundo. Los rendimientos típicos de carga y descarga de los sistemas de PHS oscilan entre un 70 % y 84 %, con una vida útil esperada muy larga de entre 40 y 60 años que, con algunas reformas importantes, se pueden prolongar hasta 100 años [9]. La autodescarga de los sistemas PHS es significativamente baja, habitualmente de un 0,005–0,02 % por día [3]. Estos sistemas además se caracterizan por una muy baja densidad de energía (0,5–1,5 Wh/kg), una potencia nominal en el rango de unas decenas hasta varios millares de MW, una capacidad de almacenamiento de energía que puede alcanzar valores superiores a 1000 MWh y un tiempo de arranque muy rápido: generalmente menor de 3 minutos. El principal inconveniente de la tecnología PHS está relacionado con la necesidad de una disponibilidad aceptable de agua y de una morfología geográfica adecuada, aspecto que aumenta el coste de capital [3].

Inicialmente, los sistemas PHS se concibieron para el almacenamiento a medio o largo plazo, con tiempos de descarga que variaban de algunas horas a unos pocos días. No obstante, los sistemas PHS se han utilizado históricamente para equilibrar la carga en el sistema energético, permitiendo que grandes fuentes de generación nucleares o térmicas funcionen a carga nominal con eficiencias máximas. La construcción de sistemas PHS en España comenzó a partir de los años 80, con el propósito de compensar los excesos de producción nocturna de las centrales nucleares que estaban en construcción. Por ello, se pueden encontrar muchas asociaciones cercanas de sistemas PHS con centrales nucleares, tales como Bolarque y Zorita en Guadalajara o La Muela y Cofrentes en Valencia. Sin embargo, el aumento del consumo hizo que este tipo de funcionamiento fuera cada vez más marginal, ya que en los consumos nocturnos habitualmente se sobrepasaba la producción neta nuclear (excepto en días concretos).

Actualmente, la mayoría de los sistemas PHS se usan para atender a los desajustes entre generación y consumo durante momentos de alta y baja demanda en sistemas energéticos con muchas centrales de energía de carga base. Por lo general, los depósitos se llenan aprovechando los momentos en los que la energía es barata, para posteriormente generar electricidad durante las horas de máxima demanda. No obstante, este modelo comercial tradicional está bajo amenaza, pues con una mayor penetración de las energías renovables no gestionables en los sistemas energéticos, especialmente la energía solar fotovoltaica, se pueden llegar a aplanar los picos de demanda diurnos. Estas formas de generación no gestionables también introducen en el sistema eléctrico periodos con carestía o exceso de energía, por lo que se hace necesario contar en el sistema eléctrico con medios de almacenamiento de energía a gran escala y largo plazo. Por todo ello, los sistemas PHS se tendrán que adaptar a nuevos conceptos operativos para lograr rentabilidad, de forma que proporcionen opciones de flexibilidad adicionales para equilibrar la operación del sistema, un mercado que crecerá a medida que crezca la penetración de energías renovables no gestionables.

Los sistemas PHS pueden proporcionar, además de estabilidad y capacidad de almacenamiento, otros servicios auxiliares a la red eléctrica, tales como capacidad de respuesta y reservas (tanto incrementales como decrementales), capacidad de arranque autógeno, control de frecuencia de red y reserva rodante. Esto se debe a la capacidad de los sistemas PHS, como las centrales hidroeléctricas, de responder a grandes cambios de carga y desviaciones de frecuencia en segundos, lo que aumenta la estabilidad general de la red. Tanto en los modos de bombeo como de turbinado, la excitación del motor/generador puede variarse para contribuir a la carga de potencia reactiva y estabilizar la tensión. Cuando no se genera ni bombea, las máquinas también pueden operar como condensador síncrono o para proporcionar reserva rodante, lo que proporciona la capacidad de recuperar rápidamente la carga o equilibrar el exceso de generación.

La mayoría de los sistemas PHS actuales permiten proporcionar regulación de energía en la generación, pero no en el bombeo. Sin embargo, se está apostando cada vez más por sistemas de PHS de velocidad variable que permitan la regulación simultánea de la potencia durante los procesos de bombeo y generación. Se trata de sistemas terciarios que cuentan con una máquina eléctrica (motor/generador), una bomba y una turbina separadas en un solo eje. Este sistema permite el bombeo y la generación simultáneos para proporcionar un control de frecuencia más preciso, logrando un mayor nivel de eficiencia que la configuración tradicional.

Las materias primas para la construcción de los sistemas PHS, principalmente hormigón y acero, se encuentran ampliamente disponibles. Sin embargo, estos sistemas están limitados a la disponibilidad de emplazamientos adecuados, que se encuentran distribuidos desigualmente en todo el mundo. Algunos países aún tienen un importante potencial por aprovechar, mientras que otros ya han agotado su potencial económico para los sistemas PHS. Otras limitaciones,

como las afecciones ambientales o la desconfianza de los inversores en un mercado que cambia rápidamente, pueden restringir el despliegue de esta tecnología de almacenamiento.

1.1.2 Almacenamiento de aire comprimido

Los sistemas de almacenamiento de aire comprimido (CAES, del inglés *Compressed Air Energy Storage*) almacenan la energía eléctrica en forma de aire comprimido (energía potencial elástica) en un depósito [9]. Los sistemas CAES se comenzaron a desarrollar en la década de 1970 para proporcionar energía ajustada la demanda de ciudades e industrias. La primera conceptualización de la tecnología CAES se presentó a principios de la década de 1940, pero la primera planta de CAES se construyó 30 años después [3]. Los sistemas CAES ofrecen soluciones de almacenamiento de energía tanto a pequeña como a gran escala con instalaciones que pueden proporcionar inmensas reservas de energía para la red.

En los sistemas CAES a gran escala es esencial disponer de depósitos de aire de gran volumen. Para encontrar cavernas de almacenamiento adecuadas para albergar el aire comprimido, se pueden acondicionar depósitos antiguos de sal natural o yacimientos de gas agotados. Las cavernas de sal aportan una alta flexibilidad, insignificantes pérdidas de presión y ausencia de reacción química entre el oxígeno del aire y la roca salina. También se ha explorado el uso de yacimientos agotados de gas natural para albergar el aire comprimido, aunque deberá considerarse la posible mezcla de hidrocarburos residuales con aire comprimido. En cualquier caso, los costes de esta tecnología disminuyen significativamente cuando se dispone de una caverna existente. La construcción de una caverna especialmente diseñada para contener el aire comprimido aumenta drásticamente los costes de almacenamiento de energía con sistemas CAES. Los recipientes metálicos son técnicamente factibles, aunque demasiado caros en la mayoría de los casos para ser considerados económicamente viables.

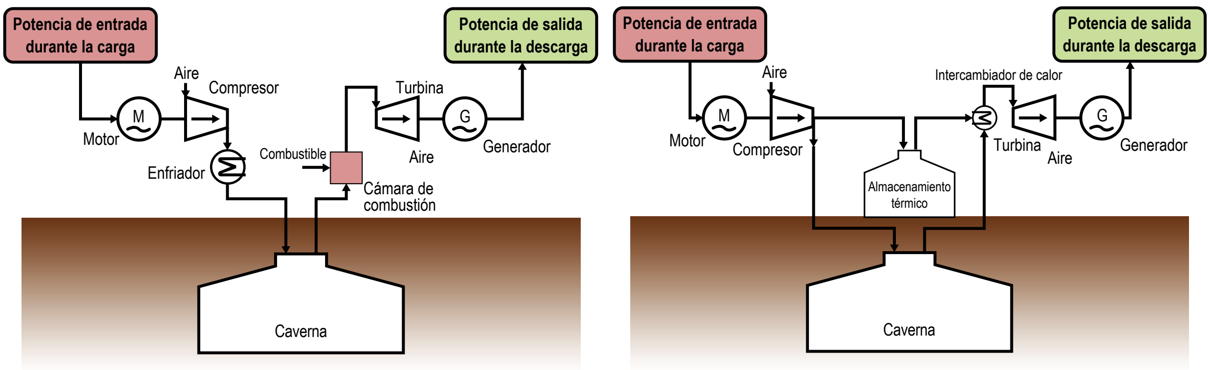
Los sistemas CAES funcionan bajo principios similares a las turbinas de gas con ciclo Brayton convencionales, aunque en el caso de los sistemas CAES, las fases de compresión y expansión se encuentran desacopladas en lugar de ser simultáneas. Para cargar un sistema CAES, la potencia excedente se utiliza para alimentar un motor que acciona una cadena de compresores para almacenar aire comprimido en un depósito. Durante este proceso de compresión, el aire se calienta. En un sistema CAES clásico (diabático), se utiliza un refrigerador (radiador) para rechazar este calor y liberarlo a la atmósfera. El aire comprimido se almacena habitualmente en cavernas subterráneas (predominantemente cavernas de sal), frecuentemente a una presión de entre 4 y 8 MPa [9].

Para descargar el sistema CAES cuando la demanda de energía es alta, el aire almacenado generalmente acciona una turbina de gas acoplada a un generador eléctrico, transformando nuevamente la energía potencial del aire presurizado en electricidad. A medida que el aire comprimido se libera del depósito, se expande enfriándose, por lo que necesita ser calentado

para mejorar el rendimiento de la unidad de turbina/generador. Esto se consigue mezclando el aire comprimido con combustible (gas natural) en una cámara de combustión. A menudo se recuperan los gases de escape de la combustión para mejorar la eficiencia. Los diseños clásicos de los sistemas CAES suponen la utilización de combustibles fósiles en las cámaras de combustión de la turbina para proporcionar calor durante la fase de expansión, con el inconveniente de las emisiones de CO_2 asociadas.

Este tipo de sistemas CAES también se denominan sistemas CAES diabático (DCAES) porque, durante la fase de compresión, el calor generado se desperdicia. Los sistemas DCAES se caracterizan por una eficiencia de carga y descarga en el rango de 40 a 89 %, y una densidad de energía de 3 a 12 Wh/l (o 30 a 60 Wh/kg). La potencia, capacidad de almacenamiento y vida útil de estos sistemas son de 5–300 MW, superiores a 1000 MWh y de 20–60 años, respectivamente. La autodescarga para los sistemas CAES es de 0,003–0,03 %/día y el tiempo de arranque es de unos 10 min [3]. A pesar de las actualizaciones tecnológicas, los sistemas CAES presentan el mismo inconveniente que los sistemas PHS: requieren una morfología particular en el emplazamiento de la instalación.

Los sistemas avanzados de almacenamiento de aire comprimido adiabáticos (ACAES) desarrollados recientemente abordan este problema. En ellos, el calor que normalmente se liberaría a la atmósfera en la compresión durante la fase de carga se almacena mediante un sistema de almacenamiento térmico. Este calor se adiciona nuevamente a través de intercambiadores de calor al aire que se libera del depósito durante la expansión en la descarga. Esto permite que los sistemas ACAES sean capaces de transformar la energía del aire comprimido en electricidad sin necesidad de un proceso de combustión, evitando las emisiones de CO_2 asociadas. La Figura 1.9 compara esquemáticamente estos dos sistemas.



a) Diabático (DCAES) b) Adiabático (ACAES)

Figura 1.9: Esquema de una instalación de almacenamiento con aire comprimido (CAES). (Fuente: adaptado a partir de [9]).

En los sistemas CAES, se generan cantidades significativas de calor cuando se carga el

sistema de almacenamiento. En cambio, el aire comprimido se enfría rápidamente cuando se libera de la caverna durante la descarga, lo que puede congelar y dañar el sistema. Por ello, los sistemas CAES se han instalado tradicionalmente junto a las centrales térmicas alimentadas con gas natural, utilizando su calor residual para inyectarlo en el aire procesado del sistema CAES.

A pesar de que la tecnología CAES ha recibido bastante atención en los últimos años, actualmente solo dos sistemas CAES a gran escala están conectados a la red: una planta de 290 MW en Huntorf (Alemania) y otra de 110 MW en McIntosh (Alabama, Estados Unidos). Además, recientemente se canceló un proyecto para un sistema CAES de 270 MW en Iowa (Estados Unidos), tras varios años de planificación debido al riesgo financiero [9]. La Tabla 1.1 muestra las características principales de los dos sistemas que se encuentran operativos.

Cuadro 1.1: Características de las principales plantas de almacenamiento de energía con aire comprimido existentes
(Fuente: adaptado a partir de [9]).

Localización	Año	Potencia nominal (MW)	Energía nominal (MWh)	Presión (MPa)	Fuente de calor	Rendimiento (%)
Huntorf, Alemania	1978	290	580	4,6–6,6	Gas natural	42
McIntosh, Alabama, Estados Unidos	1991	110	2.860	4,5–7,4	Gas natural	54

1.1.3 Almacenamiento en volantes de inercia

Los volantes de inercia almacenan la energía eléctrica como energía cinética de rotación al acelerar y frenar una masa giratoria. Los sistemas de almacenamiento en volantes de inercia (FES, del inglés *Flywheel Energy Storage*) se componen de una masa giratoria alrededor de un eje fijo, que constituye el rotor del volante de inercia, conectado a una máquina eléctrica reversible. Durante la carga, esta máquina eléctrica reversible actúa como motor, extrayendo electricidad de la red para hacer girar el volante hasta su velocidad nominal; mientras que durante la descarga actúa como generador, de forma que el volante de inercia giratorio entrega potencia al generador para proporcionar energía a la red o carga externa.

La cantidad de energía que se puede almacenar en un sistema FES es proporcional al momento de inercia del rotor y al cuadrado de la velocidad angular a la que gira, ω, como se muestra en la ec. 1.5.

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \tag{1.5}$$

La capacidad de almacenamiento de energía de los volantes se puede mejorar aumentando el momento de inercia del volante, la velocidad de rotación o ambas. Algunos diseños utilizan cilindros huecos para el rotor, lo que permite que la masa se concentre en el radio exterior del volante, mejorando la capacidad de almacenamiento con un menor aumento de peso. El momento de inercia está determinado por la masa y la forma del volante, y se define como se muestra en la ec. 1.6, donde x es la distancia desde el eje de rotación hasta la masa diferencial $\mathrm{d}m_x$. Considerando un volante de radio r en el que la masa se concentra en el exterior, la solución de la integral será entonces simple ya que $x = r =$ constante [2].

$$I = \int x^2 \mathrm{d}m_x = mr^2 \tag{1.6}$$

Tras sustituir la ec. 1.5 en la ec. 1.5, se observa que la energía almacenada depende de la masa total del volante, del radio del rotor y de su velocidad de giro, como se muestra en la ec. 1.6 [2, 11].

$$E = \frac{1}{2} mr^2 \omega^2 \tag{1.7}$$

Esto significa que, para obtener alta energía almacenada en el desarrollo de volantes en aplicaciones de potencia, se pueden utilizar dos estrategias. Una opción es aumentar la inercia utilizando una masa de acero con un gran diámetro, con velocidades de rotación de hasta aproximadamente 10.000 rpm. La segunda estrategia de diseño es la utilización de volantes con un rotor más liviano que giren a velocidades de rotación muy altas (hasta 100.000 rpm). Dado que en la ec. 1.7, la velocidad angular se encuentra elevada al cuadrado, una alta velocidad angular es mucho más importante en un volante de inercia que una gran masa total.

La densidad de energía E_m o cantidad de energía por unidad de masa se puede derivar directamente dividiendo la energía almacenada en el volante por su masa, como se indica en la ec. 1.8.

$$E_m = \frac{1}{2} r^2 \omega^2 \tag{1.8}$$

Para optimizar la relación energía-masa, el volante debe girar a la máxima velocidad posible. Sin embargo, aunque los materiales densos pueden almacenar más energía cuando giran rápidamente, también están sometidos a fuerzas centrífugas más altas, por lo que pueden ser más propensos a fallar que los materiales de menor densidad. El momento de inercia de la

masa giratoria es a su vez función de su masa y forma, aunque las propiedades del material del rotor, en particular su tensión de rotura, determinan la velocidad máxima a la que puede rotar, dadas las restricciones de tensión de rotura del material. La tensión de rotura del material dicta el límite superior de la velocidad angular. En un volante de inercia, la tensión de rotura viene dada por:

$$\sigma = \rho r^2 \omega^2 \tag{1.9}$$

Por lo tanto, la tensión de rotura es más importante que la densidad del material. De acuerdo con estas propiedades, se han desarrollado dos grandes categorías principales de volantes de inercia: sistemas FES de baja velocidad (que no exceden las 10.000 rpm) y sistemas FES de alta velocidad (hasta 100.000 rpm) [12].

Históricamente, las masas de los rotores en sistemas FES de baja velocidad generalmente se diseñaron con materiales metálicos, ya que los requisitos de tensión de rotura no exceden el umbral de seguridad para el acero, que es un material común en estos sistemas. Para sistemas FES de alta velocidad, se requieren materiales más resistentes pero más livianos, por lo que sus rotores habitualmente están fabricados de compuesto de fibra, que cumple con estos requisitos, aunque a un mayor coste que el acero. Por razones de coste, particularmente para sistemas de alta potencia, a veces se usa el acero para el extremo inferior de un sistema FES de alta velocidad [13, 14]. Por razones de seguridad, dadas las altas velocidades de rotación de ambos sistemas, la carcasa del volante de inercia se diseña para soportar cualquier fallo catastrófico durante la operación.

Para minimizar las pérdidas por fricción, los sistemas FES también contienen conjuntos de cojinetes. Los cojinetes más utilizados son los rodamientos mecánicos de bolas tradicionales y los cojinetes magnéticos; sin embargo, se han desarrollado algunos sistemas con un diseño híbrido. Los sistemas de alta velocidad generalmente utilizan cojinetes magnéticos porque tienen menores pérdidas por fricción. Como cobertura a menudo se usa una carcasa a vacío, lo que limita las pérdidas por autodescarga y conversión de energía al reducir las pérdidas por fricción con el aire que de otro modo estaría dentro de la carcasa. La unidad de acondicionamiento de potencia actúa como convertidor electrónico para interactuar con la red o carga externa. La Figura 1.10 muestra un esquema simplificado de un sistema FES moderno.

Los cojinetes se encuentran entre los componentes mecánicos más críticos de los sistemas FES. Aunque existen varias opciones de cojinetes disponibles, las investigaciones recientes se han centrado principalmente en la mejora de los cojinetes magnéticos, ya que presentan el mayor potencial de reducción de fricción. Si bien los cojinetes magnéticos pasivos o permanentes, utilizados con frecuencia en sistemas auxiliares, son de bajo coste, también son bastante rígidos y, por tanto, no pueden dotar al rotor de una estabilidad completa por sí solos.

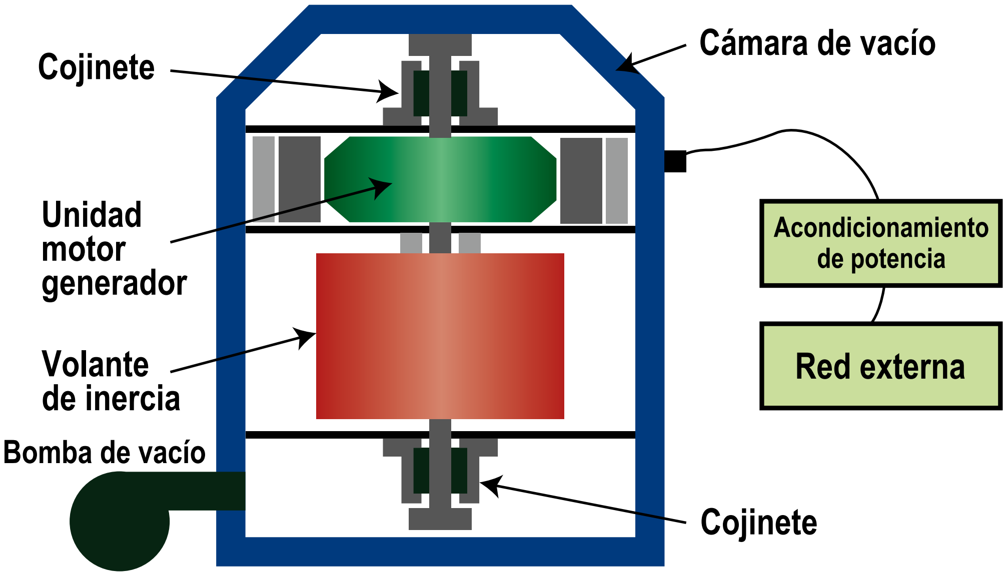


Figura 1.10: Esquema de una instalación de almacenamiento con volantes de inercia. (Fuente: adaptado a partir de [9]).

Alternativamente, los cojinetes magnéticos activos funcionan por medio de campos magnéticos generados por bobinas que transportan corriente. Aunque es un sistema eficiente, necesita una estrategia de control compleja y relativamente costosa, pudiendo llegar ser los costes generales superiores a los de los imanes permanentes. Además, los cojinetes magnéticos activos consumen electricidad, reduciendo la eficiencia general del sistema FES.

A pesar de su coste, los sistemas con cojinetes magnéticos superconductores se consideran la mejor opción para los sistemas FES de alta velocidad porque pueden proporcionar una excelente estabilidad operativa y una larga vida útil, con menor grado de pérdidas por fricción. Sin embargo, los cojinetes magnéticos superconductores se basan en las propiedades que poseen los materiales superconductores, que solo se consiguen a muy baja temperatura y, por tanto, requieren que los sistemas FES incluyan sistemas de enfriamiento criogénico. En cambio, estos costes adicionales podrían mitigarse con materiales superconductores a mayor temperatura, reduciéndose la energía requerida para el enfriamiento [13, 15].

Los volantes de inercia tienen una elevada densidad de potencia (hasta 10 kW/L), capacidad de carga rápida y excelente vida útil (hasta 1 millón de ciclos) [9]. Debido a sus rápidos tiempos de respuesta (aproximadamente 10 milisegundos), los sistemas FES generalmente se utilizan cuando se requiere almacenamiento a corto plazo. Las aplicaciones más frecuentes de los sistemas FES son la estabilización de frecuencia en redes eléctricas y el almacenamiento temporal de energía en tranvías y trenes. Los sistemas FES también se están utilizando para reemplazar directamente el almacenamiento en baterías de los satélites, ya que carecen de componentes externos. Dado que almacenan energía cinética en una masa que gira a alta velocidad, los volantes de inercia pueden suponer un riesgo para su entorno. Un diseño

inadecuado, un mantenimiento insuficiente o una velocidad excesiva pueden provocar que un volante se rompa o se suelte de sus soportes, causando daños graves al edificio y a los trabajadores, por lo que para operar de manera segura, son esenciales medidas de seguridad integrales.

Los materiales del volante, el tipo de máquina eléctrica, el tipo de cojinetes y la magnitud del vacío determinan el rendimiento energético (>85 %) de los sistemas FES [12]. Existen numerosos desarrollos en curso que persiguen mejorar el rendimiento de los volantes para el almacenamiento de energía [9]. Los más importantes son:

- **Nuevos materiales.** El desarrollo de nuevos materiales con alta resistencia y baja densidad puede permitir mayores densidades de energía. Sin embargo, un mayor tamaño y peso de la carcasa de contención requerida conlleva además implicaciones económicas, por lo que debe estudiarse cuidadosamente.
- **Cojinetes superconductores.** La reducción de las pérdidas por fricción es el foco principal de la investigación y desarrollo de los sistemas FES, ya que permite mayores velocidades de rotación y reduce la autodescarga. El uso de materiales superconductores a alta temperatura para los cojinetes puede aumentar significativamente el rendimiento de los volantes al reducir la pérdida por fricción, a la vez que se minimizan los costes de enfriamiento.
- **Máquinas eléctricas.** Algunos conceptos innovadores para máquinas eléctricas, como un motor/generador con menos imanes permanentes, podrían disminuir los costes del sistema en el futuro y, al mismo tiempo, reducir la dependencia de materiales como las tierras raras. Las máquinas de reluctancia conmutada que no tienen imanes permanentes, sino que funcionan por par de reluctancia, parecen prometedoras. Como estas máquinas no tienen móviles con fricción física, son adecuadas para muy altas velocidades sin apenas costes de mantenimiento. Sin embargo, se requieren mecanismos de control avanzados para mantener la fiabilidad de estos sistemas FES con mayor complejidad.

1.2 Almacenamiento electroquímico

Los sistemas de almacenamiento electroquímico o sistemas de almacenamiento en baterías (BES, del inglés *Battery Energy Storage*) son los medios más utilizados para almacenar energía eléctrica [16]. Inventados durante el siglo XIX, en la actualidad se emplean en numerosas aplicaciones portátiles, como por ejemplo para suministrar energía a motores de arranque en vehículos o para proporcionar una fuente de alimentación eléctrica a teléfonos móviles y otros dispositivos electrónicos.

Las baterías son dispositivos electroquímicos que convierten la energía que se libera durante una variedad de reacciones químicas en energía eléctrica [16]. Si se permitiera que la

reacción procediera convencionalmente mezclando los reactivos, esta energía de la reacción normalmente se manifestaría como calor. En una celda electroquímica (es decir, una batería), la reacción se controla de tal manera que la mayor parte de este calor se puede convertir en electricidad. Al almacenar la electricidad de forma química, el rendimiento de carga y descarga de las baterías no está afectado por el límite de Carnot, a diferencia de los procesos térmicos [2].

Los sistemas de almacenamiento electroquímico se pueden clasificar en dos categorías: baterías primarias y baterías secundarias [2]. Tanto las baterías primarias como las secundarias utilizan los componentes químicos integrados en ellas para generar corrientes eléctricas durante la descarga. No obstante, a diferencia de las baterías secundarias, las baterías primarias no se pueden recargar cuando se han utilizado los compuestos químicos electroactivos incorporados y, por tanto, estrictamente no pueden considerarse sistemas de almacenamiento de energía. Las baterías secundarias pueden recargarse invirtiendo las reacciones químicas internas para regenerar los compuestos químicos electroactivos que proporcionaron la energía en primera instancia [16]. Por consiguiente, en adelante el término «baterías» solo se aplicará a las baterías secundarias.

Como se observa en la Figura 1.11, las baterías se componen de dos electrodos y un electrolito, situados dentro de un recipiente especial y conectados a una fuente o carga externa. Estos dos electrodos a ambos lados del electrolito, denominados ánodo (−) y cátodo (+), intercambian iones con el electrolito y electrones con el circuito externo, respectivamente.

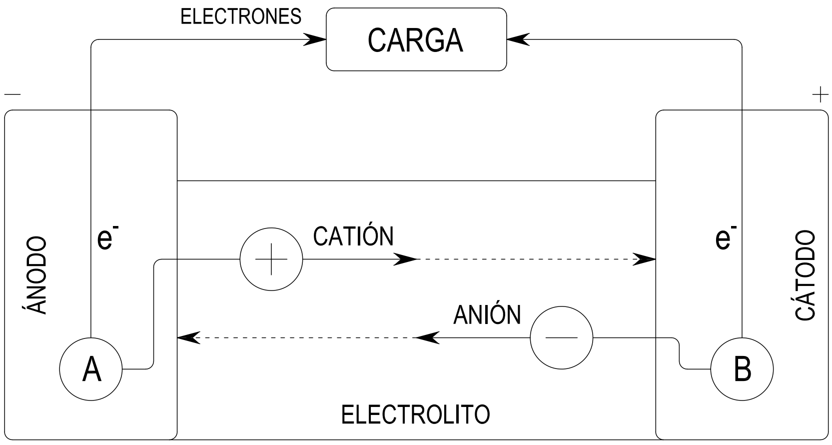


Figura 1.11: Esquema de un sistema de almacenamiento electroquímico genérico durante la descarga. (Fuente: elaboración propia partir de [2]).

La reacción química utilizada en cada batería se puede dividir en dos semirreacciones, que dan lugar a la generación de iones cargados y la captura o liberación de electrones [16]. En circunstancias normales, donde los reactivos se mezclan íntimamente, ambos procesos ocurren simultáneamente en la misma ubicación. Sin embargo, en una batería, los dos electrodos

están separados por un electrolito que permite que los iones cargados pasen de un electrodo al otro pero impide que pasen los electrones, que únicamente pueden cruzar de un electrodo a otro a través de un circuito externo para completar la reacción electroquímica.

El ánodo se define como el electrodo oxidante; es decir, el electrodo que suministra iones positivos al electrolito durante la descarga, de forma que se carga negativamente y, por lo tanto, puede considerarse como una fuente de electrones para el circuito externo. Al mismo tiempo, el cátodo consume electrones del circuito externo e iones positivos del circuito interno. Para mantener la corriente eléctrica en el circuito externo, se deben generar electrones en el ánodo y conducirlos hasta el cátodo [2]. La fuerza electromotriz (EMF) de una batería, que inicia la corriente eléctrica, es la diferencia entre el potencial eléctrico de los electrodos.

1.2.1 Baterías de ión litio

Comercializadas por primera vez por Sony Corporation a principios de la década de 1990, las baterías recargables de iones de litio se han convertido rápidamente en la tecnología más importante para la electrónica de consumo móvil [9]. Existe una amplia variedad de sistemas BES de ión litio. La forma más habitual de clasificarlos es en primer lugar según el tipo de electrodo negativo o ánodo y en segundo lugar según el tipo de electrolito (Figura 1.12).

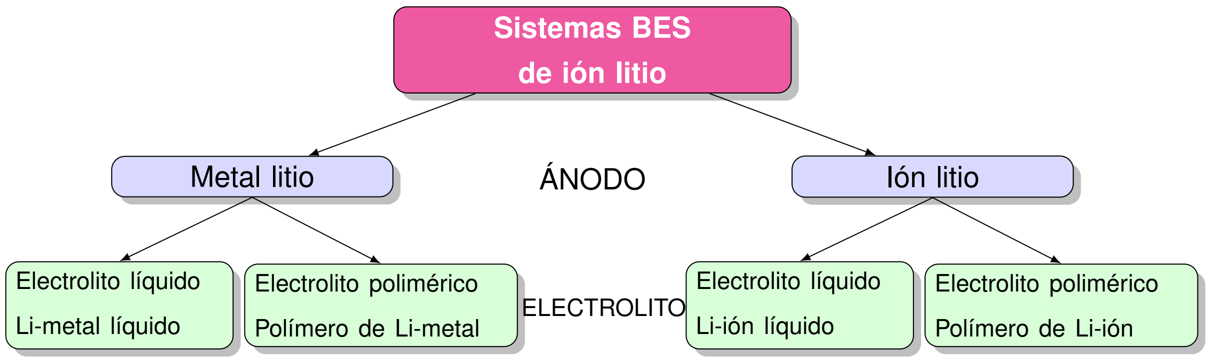


Figura 1.12: Familia de baterías de litio (Fuente: elaboración propia).

Las baterías de iones de litio intercambian iones de litio (Li^+) entre el ánodo y el cátodo, que están constituidos por compuestos de litio. Por ejemplo, el óxido de litio y cobalto ($LiCoO_2$) era el material activo de la batería de iones de litio diseñada originalmente por Sony en la década de 1980. Esta combinación de sustancias presenta una densidad de energía significativamente mayor frente a otras baterías de iones de litio, aunque presenta desventajas como una vida útil corta, velocidades de carga limitadas y una estabilidad térmica moderada que, en la actualidad, limita su uso casi exclusivamente al mercado de la computación, la electrónica de consumo y las comunicaciones, en los que una elevada densidad de energía es de suma importancia.

Las baterías de iones de litio generalmente poseen un cátodo de óxido de metal litio ($LiMeO_2$), mientras que el ánodo suele ser de grafito. La Figura 1.13 muestra el principio de

funcionamiento y la estructura general de una celda de iones de litio con cátodo de óxido de metal litio y ánodo de grafito (carbono). Se trata de un ejemplo específico y no representa todas las múltiples combinaciones de cátodos y ánodos que son posibles.

Como grupo, las baterías de iones de litio tienen la ventaja de una alta densidad de energía en comparación con otras tecnologías de batería. También poseen una alta velocidad y capacidad de descarga de energía, excelente eficiencia de carga y descarga, una vida útil relativamente larga y una baja autodescarga. No obstante, las baterías de iones de litio presentan algunos problemas relacionados con la estabilidad térmica y la seguridad, debidos a reacciones químicas que liberan oxígeno cuando los cátodos de óxido de metal litio se sobrecalientan. Si bien este es un riesgo inherente a las baterías de iones de litio, puede manifestarse por medio de condiciones externas al diseño, como un exceso de calor externo, sobrecarga, o carga con alta corriente.

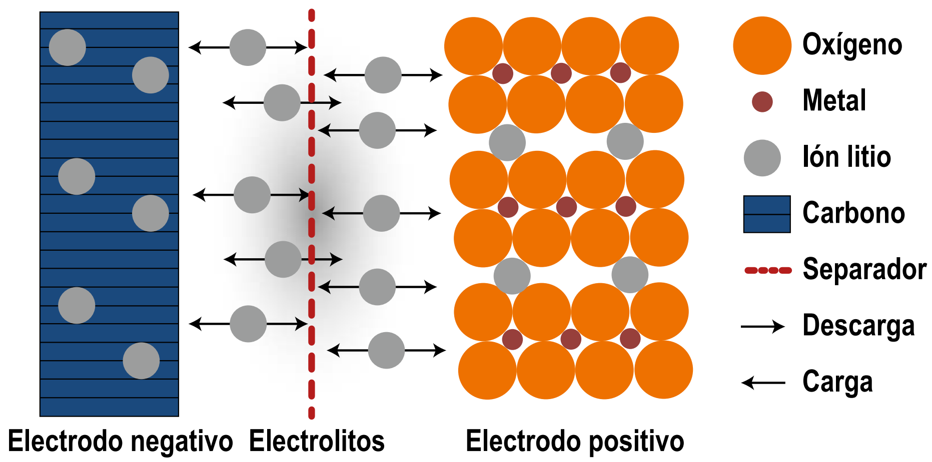


Figura 1.13: Componentes principales y principio de funcionamiento de una batería de ión litio. (Fuente: adaptado a partir de [9]).

Aunque las baterías de iones de litio a menudo se tratan como un grupo homogéneo, esto no sucede así en la realidad. Las diversas combinaciones sustancias químicas en sistemas BES de iones de litio originan características únicas en cuanto a rendimiento, coste y seguridad. La elección a menudo se relaciona con la optimización del sistema BES para cumplir con varios objetivos operativos, y tales consideraciones pueden conducir a selecciones de diferentes sustancias para los electrodos o los electrolitos. Por ejemplo, algunos sistemas BES de iones de litio pueden diseñarse para aplicaciones en las que se requiera alta potencia o alta densidad de energía, mientras que para otras aplicaciones puede resultar más importante una vida útil prolongada o el menor coste de capital posible. La discusión detallada de cada una de las diversas combinaciones químicas en sistemas BES de iones de litio queda fuera del alcance de este libro.

1.2.2 Baterías de plomo-ácido

Las baterías de plomo-ácido, desarrolladas por primera vez hace más de 150 años, son las baterías recargables más antiguas y más extendidas en términos de número de instalaciones y capacidad total instalada. Por lo general, su baja relación de coste/rendimiento las hace bastante atractivas para una amplia variedad de aplicaciones, disponiendo de un gran mercado existente. Como principales inconvenientes, cabe destacar que su densidad de energía relativamente baja, son muy pesadas, por lo general no responden bien a descargas profundas y el contenido de plomo puede limitar sus aplicaciones o ubicaciones debido a su toxicidad. Sin embargo, las baterías de plomo-ácido se pueden reciclar con relativa facilidad.

Las baterías estacionarias de plomo-ácido enfrentan una dura competencia debido al rápido progreso de nuevas tecnologías de almacenamiento que están accediendo al mercado, como las baterías de iones de litio, de flujo redox y de alta temperatura. Las baterías de iones de litio, en particular, han ganado constantemente cuotas de mercado, reemplazando las baterías de plomo-ácido tradicionales en muchas aplicaciones debido a su vida útil mejorada, mayor eficiencia y mayor densidad de energía.

Los sistemas BES de plomo-ácido tienen tasas de autodescarga relativamente bajas que varían de 0,09 % a 0,4 % por día, algo mayores que las baterías de iones de litio, y una densidad de energía de entre 50 Wh/L y 100 Wh/L. Los sistemas BES de plomo-ácido actuales tienen una vida útil de entre tres y quince años, mientras que su vida útil en términos de ciclos de carga y descarga oscila entre 250 y 2.500 ciclos completos equivalentes [9]. Las mejoras esperadas en los procesos de fabricación y vida útil de los sistemas BES de plomo-ácido podrían permitir que esta tecnología alcance costes que aún puedan ser competitivos para algunas aplicaciones.

Existen dos principales diseños de baterías de plomo-ácido: las «inundadas» (a menudo también llamadas «abiertas» o «ventiladas») y las reguladas por válvula (a menudo también denominadas «selladas»). En la actualidad, las baterías de plomo-ácido se utilizan en numerosas aplicaciones, tanto en sistemas de suministro de energía ininterrumpidos como en aplicaciones autónomas sin conexión a red. Estas baterías han contribuido al despliegue de las energías renovables en todo el mundo, especialmente en sistemas solares aislados sin conexión a red [9].

Baterías de plomo-ácido inundadas

Las baterías de plomo-ácido inundadas contienen ácido sulfúrico líquido como electrolito (Figura 1.14). Se componen principalmente de celdas apiladas sumergidas en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) como electrolito (generalmente un 37 % de ácido en peso). Cada celda tiene un electrodo positivo de dióxido de plomo (PbO_2) y un electrodo negativo de plomo metálico (Pb) en una estructura porosa de alta superficie (plomo esponjoso). Para aislar

los electrodos entre sí, se utiliza un separador lo suficientemente poroso como para permitir el paso del ácido. Durante la fase de descarga, se producen reacciones electroquímicas que convierten los electrodos en sulfato de plomo ($PbSO_4$), mientras que la concentración de ácido sulfúrico disminuye, lo que da lugar a la formación de una disolución electrolítica compuesta mayoritariamente por agua. Cuando la batería se carga por medio de una fuente de energía externa, la dirección de la reacción se invierte, haciendo que los electrodos vuelvan a su estado original, así como el contenido de ácido del electrolito.

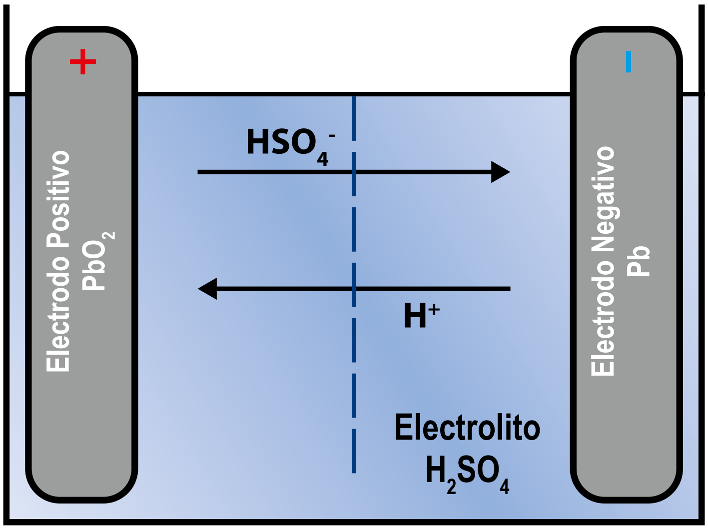


Figura 1.14: Componentes principales y principio de funcionamiento de una batería de plomo-ácido. (Fuente: adaptado a partir de [9]).

Las principales ventajas de las baterías de plomo-ácido inundadas son su bajo coste y la madurez de la tecnología. No obstante, entre sus principales desventajas destacan su corta vida útil y su considerable menor eficiencia de carga y descarga. Estos inconvenientes pueden en algunos casos compensarse por sus bajos costes durante su ciclo de vida (incluyendo el reemplazo de la celda y las pérdidas de energía), que, según la aplicación, pueden estar entre los más bajos del mercado.

Durante el proceso de carga de la batería de plomo-ácido inundada, se suele producir un fenómeno de gasificación de hidrógeno y oxígeno que provoca que la disolución electrolítica pierda agua continuamente, la cual requerirá ser reemplazada. Este fenómeno de gasificación se origina a causa de la electrólisis del agua, cuando la celda se acerca a la carga completa o cuando está sobrecargada y la tensión de la celda excede la tensión de gasificación en aproximadamente 2,39 voltios [9].

Operar la batería con niveles insuficientes de electrolitos puede provocar daños permanentes. El ácido sulfúrico tiene tendencia a separarse de la disolución electrolítica para formar

sulfato de plomo. Este proceso se conoce como sulfatación o «estratificación ácida» y acelera el envejecimiento de la batería. Para evitar esto, las grandes celdas de plomo-ácido a menudo están equipadas con pequeñas bombas para hacer circular aire a través del electrolito para lograr una densidad de ácido uniforme. El diseño típico de las grandes baterías de plomo-ácido en aplicaciones estacionarias es el OPzS[15], una batería de plomo-ácido inundada que cuenta con placas tubulares para lograr un mayor rendimiento a lo largo de su vida útil.

Baterías de plomo-ácido reguladas por válvula

La batería de plomo-ácido regulada por válvula, también conocida como batería de plomo-ácido «sellada», refleja un avance en el desarrollo de las baterías inundadas tradicionales. Diseñada para evitar la pérdida de electrolitos, la válvula regula la sobrepresión máxima de la celda, y se acciona únicamente cuando la presión alcanza más de 100 milibares. La liberación de gas se produce solamente durante esa etapa, en comparación con los sistemas inundados, que son menos eficientes en la gestión de los gases. Al mantener la presión interna, la válvula de liberación de presión también favorece la recombinación del oxígeno e hidrógeno para volver a formar agua, prolongando el tiempo de retención del gas. La batería de plomo-ácido regulada por válvula suele ser más costosa que la batería de plomo-ácido inundada, pero presenta la ventaja de poder operar durante más de diez años sin apenas mantenimiento debido a su naturaleza autorreguladora.

1.2.3 Baterías de níquel-cadmio

En 1899, Waldemar Junger inventó la batería de níquel-cadmio (Ni-Cd). Las baterías de Ni-Cd, pertenecientes a la familia de baterías recargables, tienen una alta densidad de energía, un ciclo de vida prolongado, una eficiencia aceptable y un buen rendimiento del sistema a bajas temperaturas, con una gran variedad de tamaños, capacidades y potencias [17]. Las baterías de Ni-Cd son sustitutas robustas de las baterías de plomo-ácido, situadas a su mismo nivel en términos de madurez. Los componentes principales de las baterías de Ni-Cd son el oxihidróxido de níquel (III), que se utiliza como cátodo, y el cadmio, cuya función es la de ánodo.

Uno de los problemas más notables asociados con las baterías de Ni-Cd es el alto coste de las materias primas de cadmio y níquel utilizadas en su fabricación. Las limitaciones medioambientales se deben a la circunstancia de que los materiales metálicos pesados no se desechen bien. Tanto el cadmio como el níquel son metales pesados tóxicos con un elevado impacto negativo sobre la salud de los humanos. Otra desventaja importante de la batería de Ni-Cd es lo que se conoce como «efecto memoria». La batería necesita cargarse y descargarse completamente, porque si la batería está moderadamente descargada y se somete a un nuevo ciclo de carga, olvidará el nuevo estado de carga y recordará descargarla en su condición de carga anterior. Otro inconveniente destacado de la batería de Ni-Cd es su sustancial

nivel de autodescarga [17].

Sin embargo, a pesar de todas las deficiencias mencionadas, las baterías de Ni-Cd disponen aún de un gran número de aplicaciones en electrónica portátil, sistemas eléctricos de reserva, sistemas de aviación, vehículos eléctricos y luces de emergencia debido a varias ventajas distintivas:

- Larga vida útil (más de 3500 ciclos completos de carga y descarga).
- Requisitos de mantenimiento bajos.
- Alta capacidad de descarga durante un período prolongado de tiempo.
- Capacidad para soportar elevadas corrientes de descarga.

1.2.4 Baterías de flujo

El concepto de baterías de flujo se remonta al desarrollo de la primera batería de hidrato de cinc/cloro, aunque los esfuerzos ahora se centran en otras sustancias más prometedoras. Existe una gran variedad de formas y diseños de baterías de flujo (Figura 1.15). Las baterías de flujo son una tecnología relativamente reciente cuyo funcionamiento es similar al de las baterías recargables convencionales. Los iones fluyen desde los electrodos negativo y positivo durante las fases de carga y descarga, respectivamente, a través de una membrana selectiva. Se diferencian de las baterías recargables convencionales en que las sustancias electroactivas no se almacenan dentro de la celda de conversión de energía, sino en disoluciones electrolíticas almacenadas en depósitos externos e independientes: uno en el lado del ánodo, (en el depósito de anolito) y otro en el lado del cátodo (en el depósito de catolito). Los electrolitos se bombean desde los depósitos exteriores hacia la unidad de conversión de energía donde se producen las reacciones electroquímicas reversibles durante la carga y descarga del sistema. En los sistemas de «flujo puro», las sustancias electroactivas se almacenan en el exterior de la unidad de conversión de energía y sólo fluyen hacia ella durante la operación; mientras que en los sistemas de «flujo híbrido» se almacenan una o más sustancias electroactivas en el interior de la unidad de conversión de energía.

Las baterías de flujo con electrolitos disueltos en estado líquido se denominan baterías de flujo redox. No obstante, existen otros diseños de baterías de flujo puro que presentan una de las sustancias electroactivas disueltas en estado líquido, mientras que la otra sustancia está en estado gaseoso (por ejemplo, baterías de flujo de hidrógeno/bromo). La designación «redox» de un subconjunto popular de baterías de flujo puro hace referencia a los términos químicos reducción (ganancia de electrones) y oxidación (pérdida de electrones), utilizados para describir la reacción electroquímica típica de los sistemas BES. Por lo tanto, aunque puede considerarse un término genérico, el término redox ahora se identifica específicamente con los sistemas

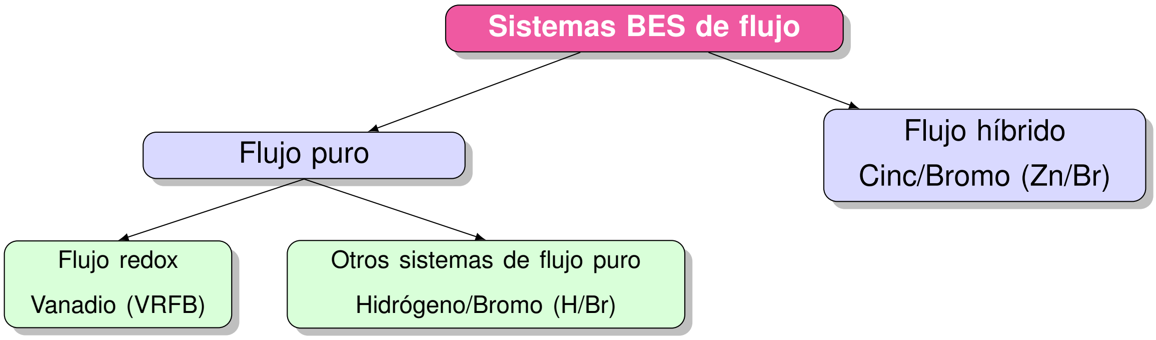


Figura 1.15: Familia de baterías de flujo (Fuente: elaboración propia).

en los que las reacciones solo tienen lugar en especies iónicas en disoluciones líquidas. Una de las baterías de flujo redox más maduras y extendidas es la de vanadio.

También existen sistemas de flujo híbrido, en los que una de las sustancias electroactivas se sitúa dentro de la unidad de conversión de energía, mientras que la otra es un líquido que fluye desde depósitos externos hacia la zona de reacción. En las baterías de flujo híbrido, al menos un par de especies redox no es completamente soluble, pudiendo ser un metal o un gas. La batería de flujo híbrida de cinc-bromo es la más conocida de este tipo.

Las baterías de flujo presentan una serie de ventajas distintivas, entre las que se incluyen [9]:

- Pueden operar a temperaturas cercanas a la ambiente.
- Se pueden escalar independientemente sus características de energía y potencia. La potencia está definida por la superficie de diseño del electrodo de la batería de flujo, mientras que la energía se puede escalar aumentando el volumen de electrolitos almacenados en los depósitos.
- Ofrecen un vida útil superior a 10.000 ciclos de carga y descarga completos.
- Pueden utilizar materias primas relativamente económicas y abundantemente disponibles.
- Permiten alcanzar elevadas profundidades de descarga sin apenas afectar a su ciclo de vida total.
- Presentan buenas características de seguridad, ya que el flujo de electrolitos evacúa el calor excedente de la unidad de conversión de energía, evitando problemas de sobrecalentamiento. Además, el funcionamiento de la batería se puede detener simplemente apagando las bombas de alimentación.

Las principales desventajas de las baterías de flujo son su eficiencia relativamente baja, en comparación con la batería de iones de litio, y la compleja arquitectura del sistema, lo que

puede ocasionar un alto coste de reparación y mantenimiento si surgen problemas. Además, poseen muchos elementos móviles en comparación con las baterías tradicionales, y la circulación de la disolución electrolítica requiere bombeo, sensores y mecanismos de control del flujo. Al mismo tiempo, los diseños de estos sistemas deben tener en cuenta el riesgo de fugas de los fluidos electrolíticos, que pueden reducir su aplicabilidad en ciertas aplicaciones.

Baterías de flujo redox de vanadio

El mecanismo de almacenamiento de las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) se basa en reacciones electroquímicas de reducción y oxidación en la celda de conversión de energía alimentadas por sustancias electroactivas de vanadio iónico desde los depósitos, dando lugar a la transferencia de electrones en el circuito. Los sistemas de almacenamiento con VRFB presentan los pares redox V^{2+}/V^{3+} y V^{5+}/V^{4+} en disoluciones de ácido sulfúrico diluidas en cada depósito de electrolitos. Al igual que con otros sistemas de almacenamiento con baterías de flujo redox, las reacciones de estas especies iónicas se invierten durante los procesos de carga y descarga. La membrana ionselectiva dentro de la celda separa los electrolitos a cada lado de la membrana para evitar la contaminación cruzada de los iones. Este diseño detiene las especies de iones reactivos a ambos lados de la membrana, al mismo tiempo que garantiza que los iones de hidrógeno (H^+) puedan cruzarla para mantener la neutralidad eléctrica en la celda (Figura 1.16).

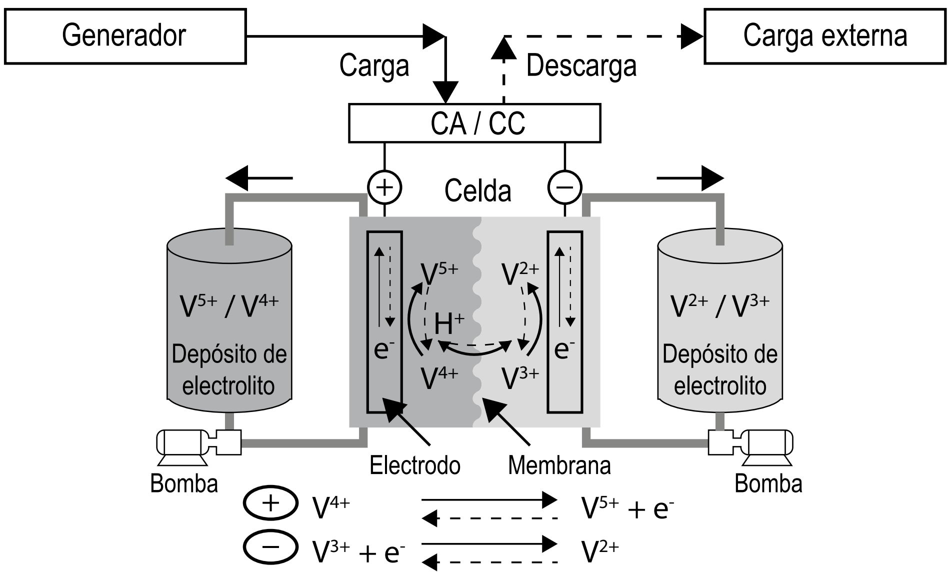


Figura 1.16: Mecanismo de operación de un sistema de almacenamiento con batería de flujo redox de vanadio.
(Fuente: adaptado a partir de [9]).

La utilización del vanadio en baterías de flujo redox está motivada por la capacidad de este elemento de estar presente en cuatro estados de oxidación diferentes, siendo posible tener

solo un material electroactivo en la batería. Con una única sustancia activa, se reduce la peligrosa contaminación cruzada entre los depósitos, un problema potencial en otros sistemas donde puede ocurrir la difusión de diferentes especies iónicas. En cualquier caso, esta contaminación cruzada no se puede evitar por completo, y en los sistemas de almacenamiento con VRFB se manifiesta simplemente en una pérdida de eficiencia, frente a aquellos sistemas con diferentes elementos, en los que la contaminación cruzada provocaría una pérdida irreversible del electrolito original en una parte del sistema.

El rango de temperatura operativa de los sistemas VRFB está comprendido entre 10 ºC y 40 ºC. El límite inferior del rango de temperatura de funcionamiento está determinado por la relativamente baja solubilidad del sulfato de vanadilo, presente en el electrolito a baja temperatura; mientras que el límite superior se establece por la precipitación indeseada de pentóxido de vanadio (V_2O_5). Estos dos problemas limitaban la densidad de energía de los primeros sistemas VRFB a aproximadamente 25 Wh/L, que es relativamente baja en comparación con otros sistemas BES alternativos [9].

El vanadio presenta una degradación insignificante durante el ciclo de operación en los sistemas VRFB, ya que los electrolitos se disuelven en ácido sulfúrico. Sin embargo, estos sistemas de almacenamiento son propensos a problemas de fugas. Los sistemas VRFB constituyen la única batería de flujo redox que se ha utilizado en aplicaciones a gran escala en todo el mundo durante períodos prolongados de tiempo.

Baterías de flujo de cinc/bromo

La batería de flujo de cinc y bromo (ZBFB) es probablemente la batería de flujo híbrido más conocida. Una celda ZBFB consta de dos compartimentos separados por una membrana microporosa. Los electrodos en cada lado de la celda (uno en el lado de cinc; otro en el lado de bromo) están compuestos de polímeros reforzados con fibra de carbono, dado que los electrodos metálicos sufrirían corrosión en presencia de un ambiente rico en bromo. Dos depósitos externos bombean el electrolito acuoso hacia las celdas durante la carga y descarga, con una configuración similar a la de los sistemas VRFB. Sin embargo, en los sistemas ZBFB, uno de los materiales electroactivos (cinc) no es completamente soluble en el electrolito (una disolución acuosa ácida de bromuro de cinc) y, durante la carga, se deposita formando una capa metálica sólida en el ánodo (lado de cinc); mientras que los iones de bromuro (Br^-) se oxidan a bromo (Br_2) en el cátodo (lado de bromo). Durante el proceso de descarga de la batería, se revierte el proceso.

El mecanismo de almacenamiento de energía de los sistemas ZBFB se basa en las reacciones electroquímicas reversibles de los pares Zn^{2+}/Zn^0 y Br^-/Br_2 presentes en el electrolito altamente concentrado en $ZnBr_2$ y en la transferencia iónica y de corriente originada tras estas reacciones electroquímicas en los electrodos de la celda.

1.2.5 Baterías de alta temperatura

Las baterías de alta temperatura utilizan materiales electroactivos líquidos y un electrolito cerámico sólido formado por β-alúmina (β-Al_2O_3). Se denominan baterías de alta temperatura, porque se requieren altas temperaturas para mantener los materiales activos en estado líquido. El electrolito sólido de β-alúmina también actúa como membrana separadora entre los electrodos de la batería. El material del ánodo suele ser de sodio fundido y, por ello, esta familia de sistemas de almacenamiento se conoce como batería «β de sodio» o «β alúmina de sodio». Su funcionamiento se basa en el transporte de iones de sodio a través de la membrana para almacenar y liberar energía. En el caso de la batería de sodio-azufre (NaS), el cátodo más común es el de azufre fundido (Figura 1.17).

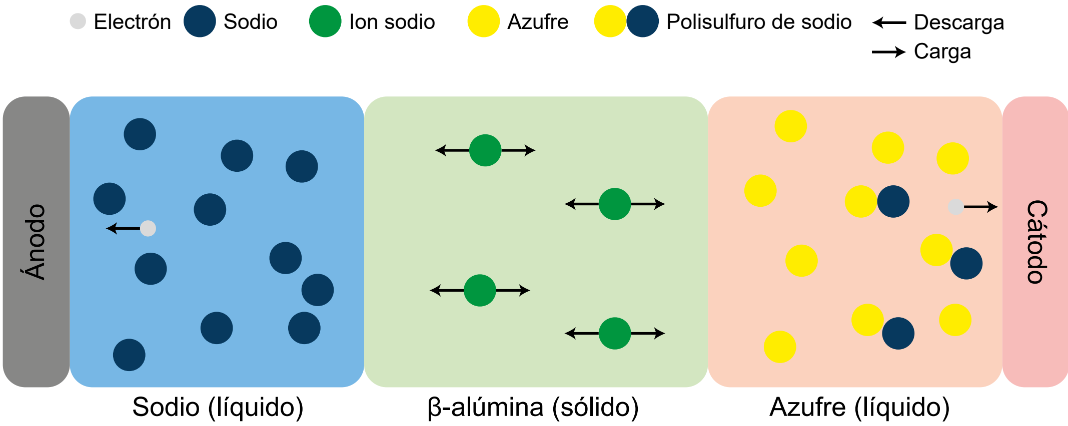


Figura 1.17: Principio de funcionamiento de una batería de sulfuro de sodio. (Fuente: adaptado a partir de [9]).

El material del cátodo también puede incorporar haluros de metales de transición sólidos con electrolitos líquidos secundarios, como es el caso de la batería de cloruro de níquel y sodio ($NaNiCl_2$). Estas dos son las tecnologías más disponibles comercialmente. Las baterías de NaS suelen operar entre 300 ºC y 350 ºC; mientras que las baterías de cloruro de níquel y sodio funcionan a temperaturas comprendidas entre 250 ºC y 350 ºC [9]. Este funcionamiento a altas temperaturas les permite mantener las sustancias electroactivas en estado líquido, garantizando una conductividad suficiente del electrolito.

Baterías de sodio-azufre

La utilización comercial de las baterías NaS o Na/S comenzó a extenderse en Japón, aunque la experiencia operativa ha dejado de ser exclusiva de este país. Las principal ventaja de las baterías NaS es su densidad de energía relativamente alta en comparación con las tecnologías de flujo redox y de plomo-ácido, encontrándose en el extremo inferior del rango de densidad de energía de las baterías de iones de litio. La densidad de energía de los sistemas BES de NaS actualmente está comprendida entre 140 Wh/L y 300 Wh/L. Se trata de

sistemas relativamente compactos, con una capacidad de hasta 250 MWh aproximadamente, adecuados para descargas prolongadas a alta potencia.

Las baterías de NaS generalmente presentan autodescargas muy bajas con un rango de 0,05 % a 1 % por día, dependiendo de la tecnología, la ubicación y la aplicación. Los sistemas BES de NaS en la actualidad suelen alcanzar los 5.000 ciclos completos de carga y descarga, aunque pueden llegar a alcanzar hasta 10.000 ciclos completos [9]. También poseen la ventaja del uso de materiales con nula toxicidad y fáciles de reciclar.

Debido a su notable densidad de energía y su bajo mantenimiento, parecería razonable utilizar baterías de NaS, no solo para aplicaciones fijas sino también móviles. Sin embargo, por motivos de seguridad ante el importante riesgo de accidentes, hasta la fecha las baterías de NaS sólo se han comercializado para aplicaciones fijas.

Baterías de cloruro de níquel y sodio

Las baterías de cloruro de níquel y sodio ($NaNiCl_2$, a menudo denominadas también ZEBRA o $Na/NiCl_2$) cuentan con un principio de operación similar al de la tecnología de almacenamiento de sodio-azufre. Esta tecnología utiliza β-Al_2O_3 como electrolito cerámico primario, pero al igual que la batería de NaS, utiliza un electrolito secundario ($NaAlCl_4$) para favorecer la transferencia de sodio a través de la membrana. El punto de fusión del electrolito secundario establece la temperatura mínima de funcionamiento de las baterías de $NaNiCl_2$ en 157 ºC [9], lo que conduce a reacciones intrínsecamente más seguras, minimizando el riesgo de incendio. A diferencia de la batería de NaS, los materiales electroactivos en la batería de $NaNiCl_2$ son menos corrosivos, haciéndola más adecuada para aplicaciones móviles. Aunque la tecnología se ha probado en tales aplicaciones, la investigación ahora se centra en su uso en aplicaciones fijas.

Las baterías de $NaNiCl_2$ también presentan una considerable densidad de energía, bajas tasas de autodescarga (que no exceden el 5 % por día) y bajo mantenimiento. También tienen una vida útil razonable, que varía de 1.000 a 7.500 ciclos completos equivalentes de carga y descarga [9].

1.3 Almacenamiento eléctrico

La energía eléctrica también se puede almacenar en forma de campo electrostático o electromagnético. Los condensadores y supercondensadores almacenan la energía eléctrica en campos electrostáticos, mientras que las bobinas superconductoras almacenan la electricidad en campos electromagnéticos [18].

1.3.1 Condensadores

Los condensadores almacenan la energía como carga eléctrica entre dos placas metálicas separadas por un material aislante conocido como dieléctrico cuando se aplica una diferencial de potencial entre las placas. Los factores que determinan la capacitancia son el tamaño de las placas, la separación entre las placas y el tipo de material utilizado para el dieléctrico.

La capacitancia, C, representa la relación entre la carga almacenada, q, y la tensión entre las placas, V, como se muestra en la ec. 1.10. La capacitancia depende de la permitividad del dieléctrico, ϵ, el área de las placas, A, y la distancia entre las placas, d, como se muestra en la ec. 1.11. La ec. 1.12 indica que la energía almacenada en el condensador depende de la capacitancia y del cuadrado de la tensión entre las placas. La cantidad de energía que un condensador es capaz de almacenar se puede aumentar aumentando la capacitancia o la tensión entre las placas del condensador. La tensión está limitada por la resistencia a la tensión del dieléctrico (dependiente de la distancia entre las placas). La capacitancia se puede aumentar aumentando el área de las placas, aumentando la permitividad o disminuyendo la distancia entre las placas [2, 11].

$$C = \frac{q}{V} \tag{1.10}$$

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \tag{1.11}$$

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \tag{1.12}$$

En la ec. 1.13 se muestra la variación de la tensión total al cargar o descargar los condensadores. Se debe tener en cuenta que C_{tot} y R_{tot} son el resultado de una configuración de condensadores serie/paralelo combinada para aumentar la capacitancia total y el nivel de tensión. El producto $C_{tot} \times R_{tot}$ determina el tiempo de respuesta del condensador para la carga o la descarga [11].

$$\mathrm{d}V = I \frac{\mathrm{d}t}{C_{tot}} + I R_{tot} \tag{1.13}$$

Los condensadores se utilizan ya en numerosas aplicaciones de control de energía de la red, debido a sus características ventajosas para el almacenamiento de energía a pequeña escala, vida útil prolongada, rápida descarga y capacidad de recarga inmediata [2]. Sin embargo, la densidad de energía de los condensadores es considerablemente baja (2–10 kWh/m^3), su rendimiento de carga y descarga es reducido (60–85 %) y su autodescarga considerablemente alta (>40 %/día) [8]. Los avances recientes en tecnologías de almacenamiento con

supercondensadores han conseguido alcanzar enormes aumentos en la densidad de energía con respecto a los condensadores convencionales, reemplazándolos en aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala. Estos avances se deben a mejoras en la elección y preparación de los materiales y a notables aumentos en la superficie efectiva de las placas capacitivas.

1.3.2 Supercondensadores

Los sistemas de almacenamiento de energía con supercondensadores (SCES, del inglés *Supercapacitor Energy Storage*), también denominados ultracondensadores son condensadores de alta capacidad con un valor de capacitancia mucho mayor que los condensadores convencionales. Los supercondensadores, a diferencia de los condensadores convencionales, no presentan el dieléctrico formado por dos placas metálicas separadas por un material aislante, sino una capacitancia electrostática de doble capa y/o una seudocapacitancia electroquímica. De este modo, se distinguen tres tipos de supercondensadores: electroquímicos de doble capa (o EDLC), seudocondensadores y supercondensadores híbridos o asimétricos [8].

Como se muestra en la Figura 1.18, los supercondensadores electroquímicos de doble capa, al igual que las baterías, se componen de celdas electroquímicas que contienen dos electrodos porosos, un electrolito y una membrana porosa que permite el tránsito de iones entre los dos electrodos. Sin embargo, a pesar de compartir una estructura de celda electroquímica similar, el principio de operación de las baterías y de los supercondensadores es totalmente diferente [19]. En los supercondensadores no se producen reacciones químicas en las celdas, sino que la energía se almacena en forma de campos electroestáticos entre las superficies del electrolito y los dos electrodos conductores. Esta estructura se compone de dos condensadores (electrolito - electrodo negativo y electrolito - electrodo positivo), y por esta razón, se denominan supercondensadores de doble capa.

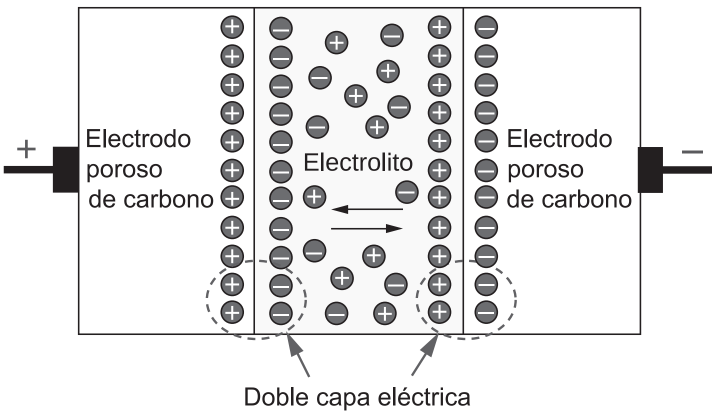


Figura 1.18: Esquema de un sistema de almacenamiento con supercondensadores de doble capa. (Fuente: adaptado a partir de [16]).

En los seudocondensadores, se producen reacciones redox reversibles rápidas (reacciones farádicas) en las superficies de los electrodos, que provocan el paso de carga a través de la doble capa, un proceso similar al que sucede en las baterías, generando una corriente farádica que pasa a través de la celda del seudocondensador [8]. Una de las principales ventajas de los seudocondensadores sobre los electroquímicos de doble capa es su mayor densidad de energía. Sin embargo, es difícil de explotar todo el potencial de esta mayor densidad de energía, ya que la cinética de las reacciones redox no es compatible con el rápido régimen de carga y descarga al que están sujetos los supercondensadores. Otro inconveniente de los seudocondensadores está asociado con la expansión y contracción mecánica durante las reacciones redox, que pueden causar fallos mecánicos y disminuye la vida útil del dispositivo.

La investigación se está centrando en combinaciones de características farádicas (de seudocondensadores) y no farádicas (de supercondensadores electroquímicos de doble capa) para crear supercondensadores con mayor densidad de potencia y de energía [8]. Estos supercondensadores se denominan supercondensadores asimétricos o híbridos. Existen dos principales estrategias: hibridación de dispositivos e hibridación de materiales. La primera estrategia consiste en combinar un electrodo farádico con un electrodo no farádico para formar un supercondensador híbrido. La última estrategia se centra en el diseño de materiales híbridos que combinan componentes electroactivos y conductores en un solo electrodo híbrido.

Los supercondensadores, a diferencia de los condensadores, disponen de electrodos porosos con mayor superficie, de forma que proporcionan mayores densidades de energía al sistema (10–30 kWh/m^3), mayor rendimiento de carga y descarga (85–95 %) y menor autodescarga (20–40 %/día) [8]. Los supercondensadores pueden almacenar cargas de varias decenas de veces por unidad de volumen en comparación con los condensadores de placa dieléctrica convencionales [20].

Otra característica importante de los supercondensadores es su elevada densidad de potencia (500–10.000 W/kg), especialmente indicada para aplicaciones de gran potencia [8]. El tiempo de descarga a potencia nominal generalmente varía de milisegundos a segundos o pocos minutos y, por tanto, se trata de una tecnología adecuada para aplicaciones con períodos cortos de tiempo. Los supercondensadores son dispositivos modulares que se pueden disponer en serie o en paralelo para aumentar la potencia y la capacidad de almacenamiento, respectivamente.

La alta eficiencia y el prolongado ciclo de vida de los supercondensadores los hacen muy atractivos para múltiples aplicaciones. Los supercondensadores se utilizan habitualmente para arrancar motores, actuadores y en vehículos eléctricos/híbridos eléctricos con sistemas de frenado regenerativo. La utilización de supercondensadores para el frenado regenerativo supone una notable reducción del consumo energético del vehículo en condiciones de conducción urbana [21].

1.3.3 Bobinas superconductoras

En los sistemas de almacenamiento de energía magnética superconductora (SMES, del inglés *Superconducting Magnetic Energy Storage*), la energía se almacena en el campo magnético generado por la corriente continua que circula a través de una bobina superconductora. La investigación sobre el fenómeno de superconducción para la transmisión de energía surgió en Japón a mediados de la década de 1960, seguidos de EE. UU. y Europa en la siguiente década [8]. El primer sistema basado en esta tecnología se construyó en 1970 [11, 19]. No obstante, el despliegue comercial de los sistemas SMES no ha avanzado demasiado desde entonces debido a las dificultades y altos costes asociados a las bajas temperaturas requeridas para la transición al estado superconductor [8].

Como se observa en la Figura 1.19, los sistemas SMES constan de tres partes: una bobina superconductora, un sistema de acondicionamiento de potencia y un sistema de refrigeración criogénica. Durante la carga, la corriente eléctrica alimenta la bobina a través de un rectificador de CA a CC. Cuando se requiere potencia, la corriente eléctrica se descarga en la red mediante un inversor de CC a CA. La potencia nominal de los sistemas SMES varía de 100 kW a 10 MW [19], mientras que el rendimiento energético de carga y descarga es superior a un 90 % [16, 18, 22].

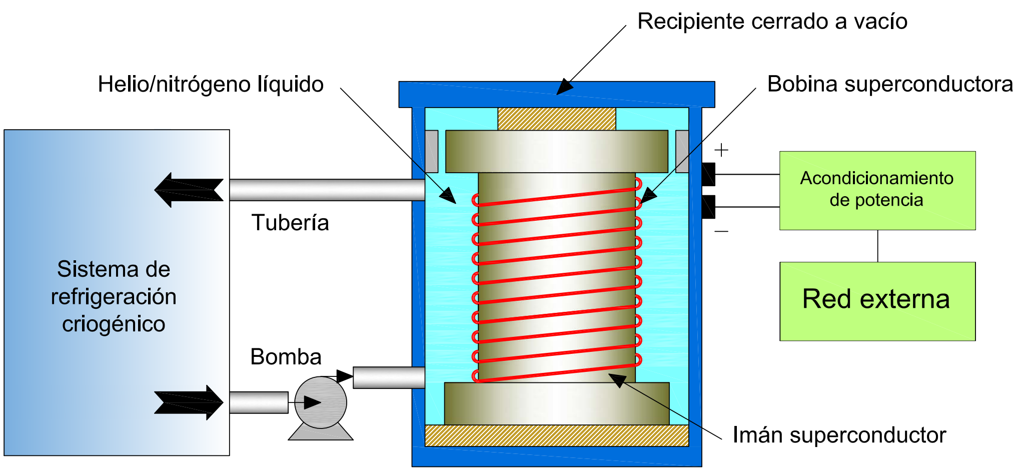


Figura 1.19: Esquema de una instalación de almacenamiento con bobinas superconductoras. (Fuente: elaboración propia a partir de [22]).

Las principales especificaciones de los sistemas SMES suelen ser la energía almacenada inductivamente y la potencia nominal [11], que se pueden expresar de la siguiente manera (ecs. 1.14 y 1.15, respectivamente):

$$E = \frac{1}{2} L I^2 \tag{1.14}$$

$$P = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = L I \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} = V I \tag{1.15}$$

donde L es la inductancia de la bobina, I es la corriente continua que fluye a través de la bobina y V es la tensión a través de la bobina. La energía almacenada en los sistemas SMES es proporcional al producto de la autoductancia de la bobina y el cuadrado de la corriente que circula a través de ella. Dado que en los sistemas SMES la energía se almacena como corriente circulante, se puede extraer con una respuesta casi instantánea, durante períodos que van desde fracciones de segundo hasta pocas horas [11]. En general, cuando la corriente pasa a través de una bobina, la energía eléctrica se disipa como calor debido a la resistencia del cable conductor.

La clave en los sistemas SMES es una clase de materiales denominados superconductores. Los superconductores experimentan un cambio fundamental en sus propiedades físicas por debajo de una cierta temperatura llamada temperatura crítica de transición, que es característica de cada material [16]. Cuando un material se enfría por debajo de su temperatura de transición, se vuelve superconductor. En este estado, el material no presenta apenas resistencia eléctrica, por lo que conducirá la corriente con mínimas pérdidas resistivas de energía.

Para reducir drásticamente las pérdidas resistivas en los sistemas SMES, la bobina se mantiene a temperaturas por debajo de su temperatura critica de transición. La corriente máxima que puede circular a través de la bobina superconductora depende de la temperatura: cuanto más bajas sean las temperaturas de operación, mayores serán las corrientes de operación que se podrán alcanzar. Las bobinas superconductoras se pueden clasificar en función de la temperatura de operación del sistema como: bobinas de alta temperatura, que funcionan a temperaturas de alrededor de 70 K; y bobinas de baja temperatura, una tecnología más madura con temperaturas de operación de alrededor de 5 K [19, 22]. Estas bajas temperaturas deben mantenerse enfriando la bobina superconductora con hidrógeno o helio líquido, siendo en ambos casos un proceso costoso [16]. La tecnología utilizada está condicionada por el equilibrio entre el coste y los requisitos de operación del sistema.

Los sistemas SMES, al igual que los supercondensadores, proporcionan una rápida respuesta durante la carga o descarga (unos pocos milisegundos) [8]. Además, estos sistemas tienen una vida útil muy larga de decenas de miles de ciclos (20–30 años) [8, 22]. A diferencia de las baterías recargables, los dispositivos SMES son capaces de descargar cerca de la totalidad de la energía almacenada con poca degradación tras miles de ciclos completos.

Los sistemas SMES son una tecnología de gran potencia con mayor densidad de potencia (1–4 MW/m^3) que otros dispositivos para fines similares, aunque costosa, con baja densidad de energía, alta autodescarga diaria (10–15 %) y grandes pérdidas parasitarias [8, 18, 22]. El sistema de enfriamiento criogénico se considera un elemento central del sistema, ya que es fundamental disponer de una bobina superconductora. Las principales limitaciones de los sistemas SMES surgen de los altos requisitos de enfriamiento para lograr el comportamiento superconductor de la bobina y de la intensidad de los campos magnéticos generados [18]. La

unidad comercial más grande construida hasta la fecha puede entregar 10 MW, situándose la capacidad de almacenamiento de estos sistemas entre 10 y 30 kWh [16], notablemente baja para el almacenamiento a gran escala pero ideal para el almacenamiento de energía a corto plazo en aplicaciones de regulación y estabilización de la red eléctrica o de alimentación ininterrumpida [8, 21].

1.4 Almacenamiento térmico

El almacenamiento de energía térmica (TES, del inglés *Thermal Energy Storage*) es una de las tecnologías más importantes para la conservación de la energía, con múltiples aplicaciones prácticas. Los sistemas TES se clasifican habitualmente en tres grandes grupos atendiendo al principio de almacenamiento térmico [4, 23]: sensible, latente y termoquímico. Los materiales para almacenamiento de energía térmica deben poseer propiedades termofísicas adecuadas, como un punto de fusión favorable para la aplicación térmica dada, alto calor latente, alto calor específico y elevada conductividad térmica, además de otras propiedades tales como bajo sobreenfriamiento, bajo coste, gran disponibilidad, estabilidad térmica, estabilidad química, bajo coeficiente de dilatación, nula toxicidad, baja presión de vapor, fusión congruente, baja inflamabilidad, etc.

- Los materiales de **almacenamiento sensible** de energía térmica almacenan el calor en su capacidad calorífica específica (C_P). La energía térmica almacenada como calor sensible se puede expresar como se muestra en la ec. 1.16:

$$Q_S = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot C_P \cdot \mathrm{d}T = m \cdot \overline{C_p} \cdot \Delta T \tag{1.16}$$

  donde m es la masa (kg), $\overline{C_p}$ es la capacidad calorífica específica ponderada (kJ·kg^{-1}·K^{-1}) y ΔT es el aumento de temperatura durante el proceso de carga. Durante el proceso de absorción de energía térmica, no se produce un cambio de fase y los materiales únicamente experimentan un aumento de la temperatura. La cantidad de energía térmica almacenada es proporcional a la densidad, el volumen, el calor específico y la variación de temperatura del material de almacenamiento.

- Los materiales de **almacenamiento latente** de energía térmica almacenan el calor en forma de calor latente durante el proceso de cambio de fase, que se produce a temperatura constante. El cambio de fase más extendido para el almacenamiento latente de energía térmica es el sólido-líquido [4]. También se utilizan las transiciones de estado sólido-sólido entre diferentes formas cristalinas, aunque el calor latente específico es menor, pero presenta ventajas como la ausencia de fugas y necesidad de encapsulación. El cambio de fase líquido-gas posee el mayor calor latente de cambio de fase. Sin embargo, el enorme cambio en el volumen de estos materiales de almacenamiento supone

un problema y, por tanto, no se suele utilizar. La energía térmica almacenada como calor latente se puede expresar como se muestra en la ec. 1.17:

$$Q_L = m \cdot L \tag{1.17}$$

donde m es la masa (kg) y L es el calor latente específico (kJ·kg^{-1}).

- Los sistemas de **almacenamiento termoquímico** de energía térmica se basan en reacciones reversibles de absorción y liberación de calor. El almacenamiento termoquímico posee ciertas ventajas, como la mayor densidad de almacenamiento de energía térmica (masa por unidad y volumen por unidad), almacenamiento de energía térmica de larga duración con bajas pérdidas de calor, etc. Sin embargo, aún está en fase de investigación a nivel de laboratorio y sus aplicaciones comerciales requieren un mayor desarrollo tecnológico [4].

El almacenamiento de energía térmica ya existe en la actualidad para un amplio espectro de aplicaciones. Sin embargo, aunque se basa en tecnologías ya establecidas y demostradas, aún se encuentra en estado de desarrollo para el almacenamiento de energía eléctrica.

1.4.1 Almacenamiento con bomba de calor

El principal sistema almacenamiento térmico de energía eléctrica a gran escala y con mayor grado de desarrollo tecnológico en la actualidad es el que habitualmente se describe en la bibliografía de referencia en inglés como *Pumped Thermal Electricity Storage* (PTES) [3,24–27] o también *Pumped Heat Electricity Storage* (PHES) [3,24,25,28]. Se basa en un proceso cíclico cerrado generalmente compuesto al menos por compresor, expansor (turbina) y depósitos de almacenamiento térmico. Durante la fase de carga, se acciona un compresor que transforma la energía eléctrica excedente en energía térmica y la almacena dentro de dos recipientes aislados térmicamente: uno caliente y otro frío, dispuestos verticalmente. Durante la descarga, se emplea un expansor o turbina para transformar la energía térmica almacenada nuevamente en energía eléctrica.

En comparación con el almacenamiento de energía eléctrica en forma de aire comprimido (CAES) o mediante bombeo hidroeléctrico reversible (PHS), los sistemas PTES se caracterizan por una mayor densidad de energía (50–140 Wh/kg), baja tasa de autodescarga (aprox. 1 %/día), ausencia de limitaciones geográficas en la instalación y bajos costes de capital [3]. La eficiencia esperada con este sistema, de en torno a un 70–80 %, es suficientemente alta y su vida útil tiene un ciclo comparativamente largo (25–30 años), a diferencia de otras tecnologías de almacenamiento como las baterías o las baterías de flujo. La potencia nominal y la capacidad de almacenamiento con esta tecnología es además bastante amplia y flexible, situándose en el rango de 0,5 a más de 10 MW y de 0,5 a más de 60 MWh [3]. Por estas

razones, el almacenamiento térmico de energía eléctrica se considera una de las tecnologías de almacenamiento de energía a gran escala más prometedoras.

Actualmente, en la literatura científica se han descrito tres subcategorías principales para los sistemas PTES: 1) Brayton 2) Latente y 3) Transcrítico [24, 27]. El almacenamiento térmico Brayton se asemeja a un motor térmico con ciclo Brayton y utiliza un fluido de trabajo en fase gaseosa para todo el ciclo [10, 27]. El almacenamiento térmico latente implica una transición latente entre los lados caliente y frío del ciclo y, durante la descarga, el sistema se comporta de manera análoga a un motor térmico de vapor subcrítico con ciclo Rankine convencional. Existen múltiples variantes del sistema de almacenamiento térmico latente, todas con agua y/o amoniaco como fluidos de trabajo. El almacenamiento térmico transcrítico es similar al latente, excepto en que el lado de alta presión opera en un estado supercrítico y se utiliza dióxido de carbono (CO_2) como fluido de trabajo [27], de modo que el sistema opera siguiendo un ciclo orgánico de Rankine transcrítico [24]. La Figura 1.20 muestra los tres ciclos ideales de almacenamiento térmico de energía eléctrica mencionados en un diagrama T–s.

En la Figura 1.21 se comparan las diferentes formas de sistemas PTES con respecto a la relación de trabajo y a la relación de almacenamiento térmico, que se encuentran inversamente relacionadas. La relación de trabajo es la cantidad de trabajo de expansión con respecto al trabajo de compresión realizado durante la etapa de carga. La relación de almacenamiento térmico es la cantidad de calor almacenado con respecto al trabajo de compresión durante la etapa de carga. Una mayor relación de trabajo requiere más maquinaria, y la eficiencia de la maquinaria tiene más peso en el rendimiento global del sistema. Por el contrario, una mayor relación de almacenamiento de calor requiere más capacidad de almacenamiento de energía térmica, y el rendimiento en la transferencia de calor del almacenamiento de energía térmica tiene más peso en la eficiencia del sistema. Se debe tener en cuenta que un sistema PTES con ciclo operativo Brayton tiende a tener la mayor relación de trabajo y la menor relación de almacenamiento térmico, mientras que el sistema con almacenamiento térmico latente presenta la menor relación de trabajo y la mayor relación de almacenamiento térmico [27].

Del diagrama mostrado en la Figura 1.21, se deriva que aunque la tecnología de almacenamiento con ciclo Brayton presenta la menor relación de almacenamiento térmico, la relación entre el trabajo de expansión en la turbina y el trabajo de compresión es mayor, permitiendo entregar más potencia con el mismo aporte energético de la red eléctrica, frente al resto de alternativas para el almacenamiento térmico de electricidad. En cambio, la relación entre el calor almacenado y el trabajo aportado por el compresor es del orden de la unidad, considerablemente inferior a la del resto de tecnologías mencionadas, que oscilan entre 2 y 6. No obstante, priorizando el rendimiento del sistema sobre la capacidad de almacenamiento, se ha decidido centrarse en el almacenamiento térmico Brayton, al que se hará referencia genéricamente como almacenamiento térmico de energía eléctrica (sistema PTES o PHES), por tratarse de la

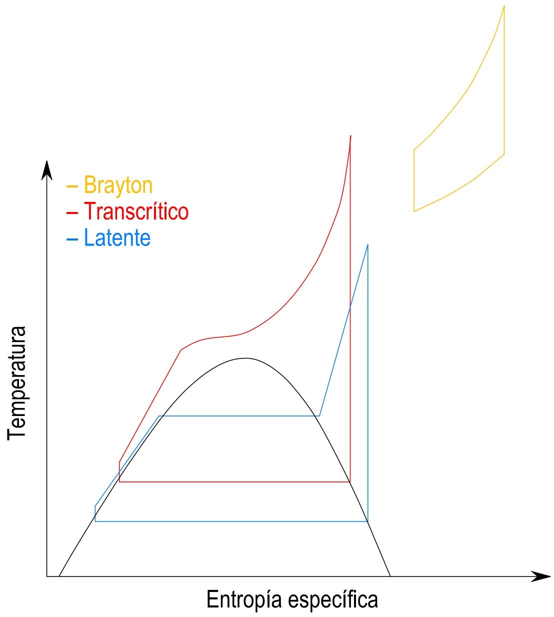


Figura 1.20: Diagrama T–s genérico para el ciclo ideal Brayton, transcrítico y latente.
(Fuente: elaboración propia a partir de [27]).

tecnología más extendida y desarrollada en la actualidad, siendo la más adecuada para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala debido a su simplicidad de diseño y a su menor coste de inversión [24].

Fluidos de trabajo y materiales de almacenamiento térmico

El fluido de trabajo propuesto inicialmente para los sistemas PTES con ciclo operativo de Brayton reversible es un gas inerte monoatómico con alto coeficiente de dilatación adiabática ($\gamma = C_P/C_V \simeq 1,67$) como el argón [3, 10, 26], ya que permite calentar/enfriar mucho más que el aire con el mismo aumento/caída de presión. No obstante, por simplicidad y para reducir el coste del sistema de almacenamiento, también se puede utilizar aire como fluido de trabajo en lugar de argón [3, 24, 25]. El aire es un fluido de trabajo muy asequible económicamente, abundante, ampliamente disponible y no tóxico. El argón y el aire permiten almacenar aproximadamente la misma cantidad de energía, pero se puede lograr una mayor eficiencia y potencia producida con aire como fluido de transferencia de calor [25]. Sin embargo, los efectos corrosivos relacionados con el uso del aire no se han tenido en cuenta hasta la fecha.

La electricidad se puede almacenar tanto como calor sensible o latente. El almacenamiento en forma de calor sensible es el más común, ya que utiliza materiales sólidos baratos y ampliamente disponibles como hormigones, gravas, arenas o algunos metales y puede usarse para almacenamiento térmico tanto a baja como a alta temperatura [24, 26]. El medio de almacenamiento tiene que ser barato, no tóxico, no inflamable, con una alta difusividad térmica y buenas características conductoras. La tecnología de almacenamiento térmico más adecuada

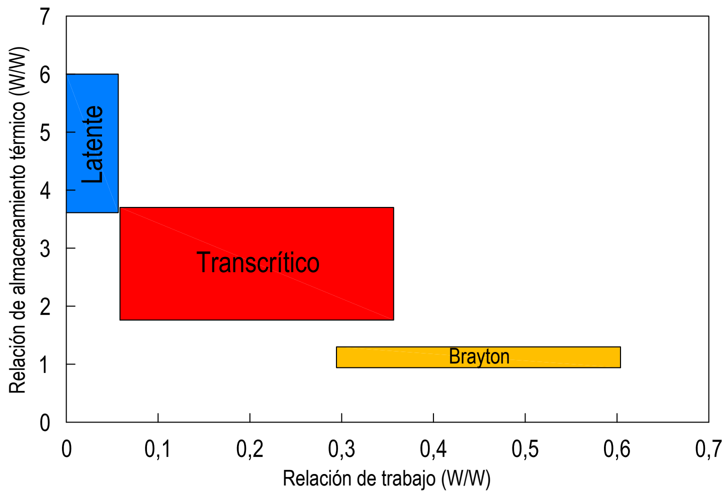


Figura 1.21: Comparación de diferentes tipos de almacenamiento térmico basada en el análisis del ciclo ideal. (Fuente: elaboración propia a partir de [27]).

y establecida actualmente es un sistema de lecho compacto, que consiste en material sólido ligeramente compactado a través del cual circula el fluido de trabajo que transporta el calor [3]. Benato y Stopatto realizaron un análisis comparativo detallado con nueve materiales diferentes para almacenamiento térmico en lecho compacto: óxido de aluminio (Al_2O_3), cobre (Cu), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2), hormigón, piedra caliza y ladrillo de mampostería [25]. En general, la selección de un material u otro depende, además de su precio, del tiempo de descarga solicitado, mientras que la temperatura máxima influye en la potencia producida. Por tanto, si la red requiere alta potencia pero durante un corto periodo de tiempo (menos de 3 h), se puede optar por almacenamiento térmico con hormigón, mientras que si el requerimiento es de alta potencia durante mucho tiempo (4–5 h), se puede emplear hematita o magnetita. En caso contrario, el óxido de aluminio puede garantizar un buen compromiso entre eficiencia y coste.

Principio general de operación

En la Figura 1.22 se presenta un esquema del funcionamiento y la configuración de un sistema PTES general con ciclo operativo de Brayton reversible. Este sistema consta al menos de dos depósitos de almacenamiento térmico (uno caliente y otro frío) y dos máquinas térmicas reversibles: compresor (COMP) y expansor/turbina (EXP). Adicionalmente se suelen incluir intercambiadores de calor para mantener las temperaturas de entrada de las máquinas térmicas en sus valores nominales [10] y combatir los efectos de las irreversibilidades [26], que por simplicidad no se han incluido en el esquema de la Figura 1.22. También existen variantes que incluyen calentadores eléctricos en lugar de intercambiadores de calor para mantener las temperaturas en sus valores de consigna [3]. Los depósitos de almacenamiento térmico están representados con líneas discontinuas y se disponen verticalmente para evitar inestabilidades en los frentes térmicos [26]. Un extremo de cada depósito de almacenamiento se mantiene a

temperatura ambiente (T_A), mientras que el otro será caliente (T_C) o frío (T_F) dependiendo de la función principal del depósito. Los depósitos de almacenamiento térmico están formados por múltiples capas separadas por aislamiento térmico, por lo que cada capa puede considerarse aislada e independiente [28]. Como cada capa se carga (o descarga) con energía térmica, alcanza ese estado térmico rápidamente y maximiza el gradiente térmico a lo largo de todo el depósito.

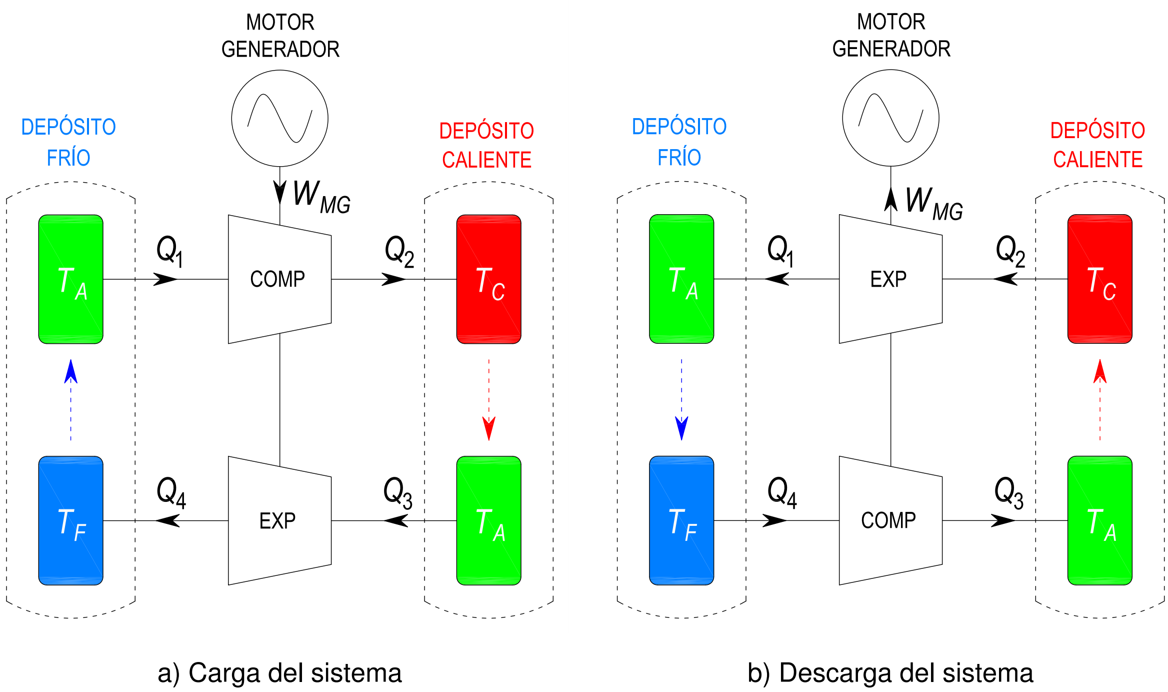


Figura 1.22: Esquema general de un sistema de almacenamiento térmico de energía eléctrica. (Fuente: elaboración propia).

El ciclo operativo se puede resumir como [28]:

1. **Carga del sistema.** Alimentada con energía eléctrica de bajo coste procedente de la red, la bomba de calor con dos pistones que actúa como compresor (caliente) y expansor (frío) se utiliza para «cargar» los dos recipientes de almacenamiento térmico que contienen un medio de almacenamiento térmico estratificado. Durante la carga, un motor/generador eléctrico que actúa como motor (W_{MG}) acciona los pistones móviles de la bomba de calor, que extrae calor del depósito frío y lo entrega al depósito caliente, por medio de la compresión del gas en la parte superior y la expansión del gas en la parte inferior. El gas sale del compresor a la temperatura T_C, llega a la parte superior del depósito caliente y cede su calor al medio de almacenamiento. Dado que el medio de almacenamiento en el depósito caliente se encuentra inicialmente a temperatura ambiente, T_A, el gas que sale del depósito caliente durante el primer ciclo de carga estará a T_A. En la parte inferior, el gas se expande, enfría y entra por el fondo del depósito frío, donde absorbe el calor del medio de almacenamiento. La temperatura del gas baja a T_F durante la expansión. Al igual que en el depósito caliente, el gas saldrá del depósito frío a T_A. A medida que los pistones de la bomba de calor realizan más trabajo ($W_{MG} < 0$), el sistema continúa cargándose y los frentes térmicos se mueven axialmente hacia abajo y hacia arriba a través de los depósitos caliente y frío, respectivamente.

2. **Sistema cargado.** La carga continúa hasta que el usuario detenga el proceso o ambos frentes térmicos alcancen los extremos de sus respectivos depósitos. En este punto, el sistema PTES se encuentra completamente cargado y la bomba de calor se detiene. La mayor parte del depósito caliente está a T_C y el depósito frío a T_F. Cada depósito tendrá un gradiente de temperatura axial entre un extremo y el otro, a la temperatura ambiente T_A.

3. **Descarga del sistema.** Cuando el sistema PTES se está descargando, el gas a T_C saldrá de la parte superior del depósito caliente y pasará al expansor. De manera similar, el gas que sale del fondo del depósito frío a T_F se comprime. Esto provoca que los pistones se muevan, produciendo trabajo ($W_{MG} > 0$) e impulsando así la máquina térmica acoplada a un generador eléctrico.

4. **Sistema descargado.** Cuando el sistema PTES se haya descargado completamente, los dos depósitos estarán nuevamente a la temperatura ambiente T_A.

Tanto el rendimiento de carga y descarga como la energía almacenada aumentan con el incremento de temperatura en el compresor. Sin embargo, grandes incrementos de temperatura implican altas relaciones de compresión, que a su vez conllevan un alto coste del depósito caliente. Este aspecto puede mitigarse mediante el uso como fluido de trabajo de un gas monoatómico con mayor coeficiente de dilatación adiabática como el argón frente al aire [3, 26].

La eficiencia de carga y descarga del sistema es de en torno a un 72 %, calculada como el producto de la eficiencia eléctrica del motor/generador (98 %), la eficiencia del almacenamiento térmico en los depósitos (98 %), la eficiencia mecánica (pérdidas debidas a fricción, rozamiento, etc.) (90 %) y la eficiencia térmica del ciclo de compresión/expansión (97 %) [28]. Estas pérdidas, se pueden agrupar principalmente en dos categorías: pérdidas térmicas y de presión. Las primeras se asocian principalmente a la transferencia de calor irreversible, mientras que las pérdidas de presión son causadas por efectos de fricción. Estas pérdidas térmicas y de presión no son insignificantes, pero tampoco son realmente altas [26].

Análisis termodinámico simplificado

Considérese un sistema PTES totalmente reversible, como se muestra en el diagrama de *T–s* de la Figura 1.23. Los procesos involucrados son los mismos que para el ciclo estándar de Brayton (compresión y expansión isentrópica y adición y rechazo de calor isobárico), pero se realizan en dirección opuesta durante la carga [10, 26]. La eficiencia de la carga y descarga para el ciclo reversible es igual a la unidad por definición, independientemente de las presiones y temperaturas del ciclo, pero es útil considerar este caso ya que proporciona estimaciones razonables para u_E y u_P.

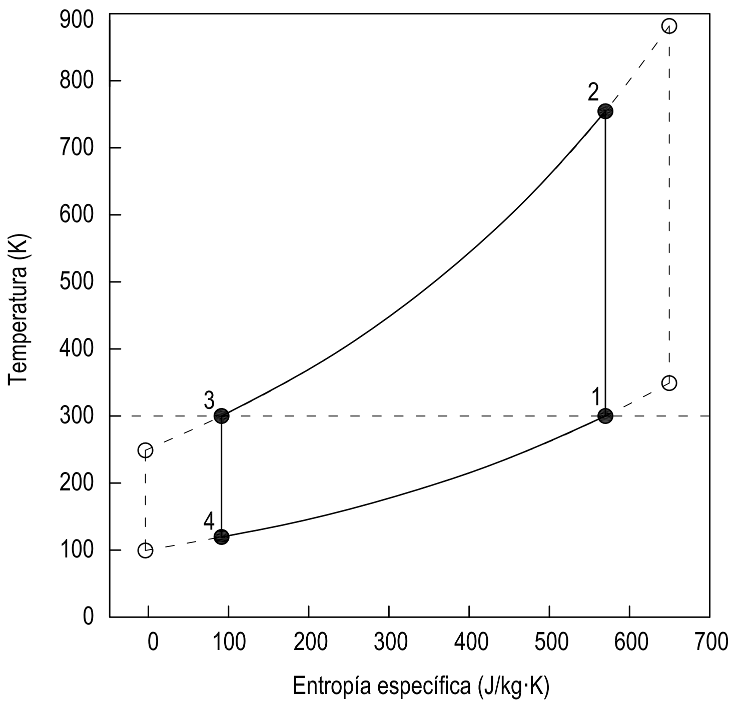


Figura 1.23: Diagrama *T–s* del ciclo Brayton ideal. (Fuente: elaboración propia).

Definiendo u_E como la energía promedio almacenada en los depósitos por unidad de volumen, y u_P como la potencia de salida por unidad de caudal volumétrico del fluido de trabajo, un análisis directo proporciona [26]:

$$u_E = \frac{1}{2} u_A C_A \left[(T_2 - T_3) - (T_1 - T_4) \right] = \frac{1}{2} u_A C_A T_1 \, (\tau - 1) \, (1 - \theta/\tau) \tag{1.18}$$

$$u_P = \rho C_P \left[(T_2 - T_1) - (T_3 - T_4) \right] = (\tau - 1) \, (1 - \theta/\tau) \, \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 \tag{1.19}$$

donde u_A y ρ son la densidad energética del medio de almacenamiento y la densidad del gas respectivamente (en el estado 1 para este último), C_A y C_P son las capacidades de calor específicas correspondientes (isobárica para el gas), $\tau = T_2/T_1 = T_3/T_4$ es la relación de temperatura del compresor y del expansor, y $\theta = T_3/T_1$ es la relación entre las temperaturas de los depósitos caliente y frío en la descarga. Se puede deducir lo siguiente de estas expresiones:

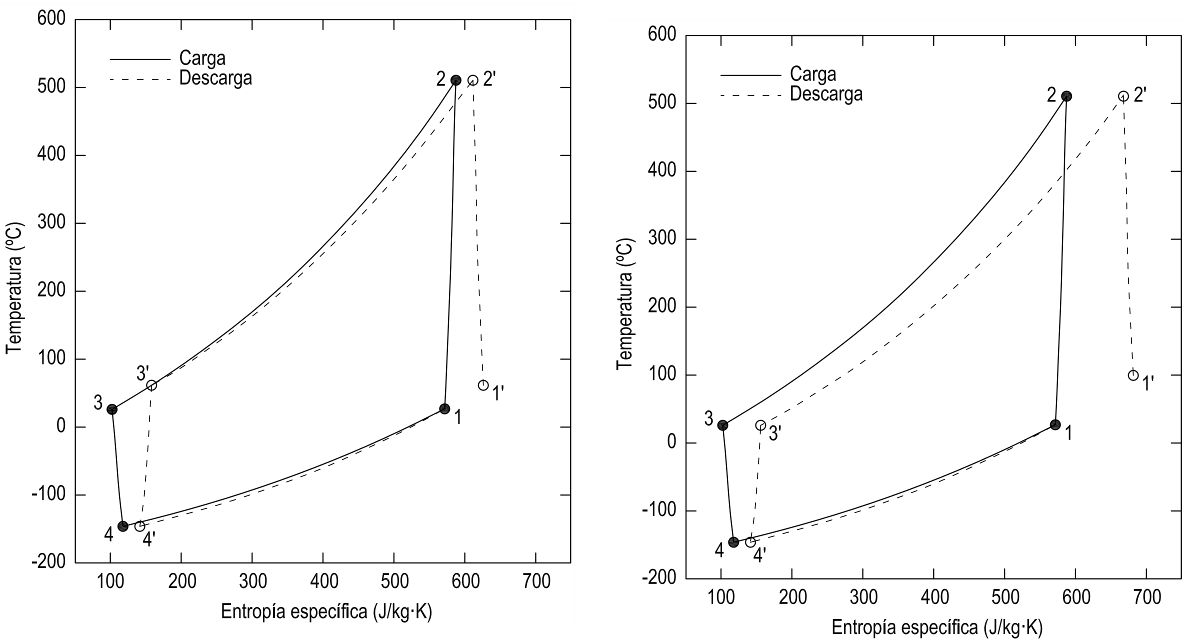
- Tanto la densidad de energía almacenada u_E como la densidad de potencia u_P son funciones crecientes dependientes de la relación de temperaturas τ, que a su vez depende de la relación de presiones y del coeficiente adiabático (γ) del gas.
- Para una relación de presión (β) o de temperaturas (τ) dada, u_E y u_P se incrementan al reducir T_3 o al aumentar T_1. Esto también se muestra mediante la línea de trazo discontinuo del diagrama T–s de la Fig. 1.23, que encierra un área mayor.
- La densidad de potencia también puede incrementarse aumentando la presión general del sistema. El factor $\gamma/(\gamma - 1)$ también tiene una influencia significativa y toma el valor de $5/2$ para gases monoatómicos y $7/2$ para gases diatómico.

Las irreversibilidades del sistema tienden a reducir el trabajo de expansión y a aumentar el trabajo de compresión durante la carga y la descarga. De este modo, se puede obtener una estimación aproximada de cómo las condiciones de operación influyen en la eficiencia de carga y descarga para un sistema real (irreversible) al escalar el trabajo de compresión por $1/\eta$ y el trabajo de expansión por η, donde η puede interpretarse como una eficiencia isentrópica promedio [26]. La eficiencia de carga y descarga en un sistema real viene dada por:

$$\chi = \frac{\eta \, (T_2 - T_1) - (T_3 - T_4) \, /\eta}{(T_2 - T_1) \, /\eta - \eta \, (T_3 - T_4)} = \frac{R\eta^2 - 1}{R - \eta^2} \tag{1.20}$$

donde $R = T_1/T_4 = T_2/T_3 = \tau/\theta$, y T_1, T_2, T_3 y T_4 representan las temperaturas para el ciclo reversible en lugar del real. La ec. (1.20) muestra que, para un valor dado de η, la eficiencia de carga y descarga χ es una función continua y creciente dependiente de la relación R. Esto sigue siendo aproximadamente cierto incluso para un tratamiento más realista de las pérdidas del sistema y es una consecuencia de que R es la relación entre los trabajos de compresión y expansión (durante la carga); por lo tanto, a medida que aumenta la relación R, las pérdidas tienen un impacto menor en el trabajo neto. La relación R, así como la densidad de

energía almacenada y la densidad de potencia, pueden incrementarse aumentando la relación de presión β, disminuyendo la temperatura en el fondo del depósito caliente, T_3, o aumentando la temperatura en la parte superior del depósito frío, T_1. Sin embargo, altas relaciones de presión β implican altos costes de almacenamiento, ya que el depósito caliente necesita ser presurizado. Es por esta razón que se propone al argón como el fluido de trabajo, en lugar de aire, ya que el mismo valor de τ se puede lograr con una relación de presión β más baja debido al mayor coeficiente adiabático del argón [26].



a) Con la misma relación de presión β en la descarga

b) Con menor relación de presión β en la descarga

Figura 1.24: Diagramas T–s del ciclo Brayton real irreversible. (Fuente: elaboración propia).

La inclusión de las diversas pérdidas modifica el diagrama T–s ideal de la Fig. 1.23 durante la carga y la descarga como se muestra en la Fig. 1.24. La entropía aumenta durante la compresión y la expansión, y las varias pérdidas de presión provocan que los ciclos de carga y descarga ya no coincidan, por lo que el trabajo producido durante la descarga será inferior al trabajo empleado para la carga [26]. Por ello, se debe rechazar calor del ciclo por medio de la incorporación de intercambiadores de calor tras las etapas de compresión y expansión durante los ciclos de carga y descarga, respectivamente. Si la relación de presión β de descarga es la misma que para la carga (Fig. 1.24a), la temperatura de entrada al compresor, $T_{3'}$ se encuentra por encima de T_3 y, por lo tanto, se rechaza calor, de modo que el depósito caliente se pueda restablecer a su estado descargado inicial. Asimismo, también debe rechazarse calor entre los estados 1' y 1 para que el depósito frío vuelva a su estado inicial. Alternativamente, como se muestra en la Fig. 1.24b, se puede utilizar una relación de presión de descarga más

baja tal que $T_{3'} = T_3$. En este caso, todo el calor se rechaza entre los estados 1' y 1 tras la compresión.

Desarrollo actual

Hasta la fecha, la mayor parte de los trabajos de análisis de sistemas PTES se han centrado en aspectos técnicos y estudios teóricos con el objetivo de determinar eficiencias limitantes, rangos de temperatura de trabajo y otras variables de diseño. El pequeño número de documentos que describen prototipos examinan diseños prácticos para reducir las irreversibilidades, particularmente en las partes de compresión, transferencia de calor y almacenamiento del sistema [28].

Tras algunos prototipos como los presentados por la empresa británica Isentropic Ltd en 2004 o la italiana SAIPEM en 2011 [10, 29], la primera demostración a escala comercial del mundo ha sido desarrollada recientemente por la Universidad de Newcastle (Reino Unido), con una inversión de unos 15 M£ . La instalación utiliza 150 kW de electricidad excedente de la red para impulsar un motor de compresión y expansión que calienta (500 ºC) y enfría (−160 ºC) argón como fluido de trabajo. El argón se utiliza para calentar/enfriar dos depósitos de almacenamiento térmico con capacidad para 600 kWh de energía. El proceso se invierte para generar 120 kW de electricidad para la red cuando se requiera [28].

En la Fig. 1.25 se presenta el diseño propuesto de un sistema PTES comercial, y se muestran las ubicaciones relativas de cada uno de los componentes principales, cuyos detalles técnicos correspondientes se resumen en la Tabla 1.2.

Cuadro 1.2: Principales componentes de un sistema de almacenamiento térmico de energía eléctrica comercial.

Motor/Generador	Máquina síncrona que transforma la potencia eléctrica en trabajo mecánico o viceversa.
Depósito caliente	Recipiente con gas presurizado a 12 bar y almacenamiento térmico entre 25 y 500 ºC.
Depósito frío	Recipiente con gas presurizado a 1 bar y almacenamiento térmico entre −160 y 25 ºC.
Compresor/Expansor	Máquina térmica alternativa reversible.
Depósito de inercia	Recipiente presurizado para hacer frente a cualquier desequilibrio del gas de trabajo.
Aparellaje eléctrico	Conexión segura a red de 11 kV.

1.4.2 Almacenamiento criogénico

El almacenamiento criogénico hace referencia al almacenamiento de energía en sustancias a la temperatura de ebullición del nitrógeno (−196 ºC) o a temperaturas aún más bajas. El almacenamiento de aire líquido (LAES, del inglés *Liquid Air Energy Storage*) es una variante del almacenamiento de energía de aire comprimido que pertenece a la categoría tecnológica del almacenamiento criogénico. Se trata de una tecnología de almacenamiento de energía a gran escala y de larga duración que utiliza aire o nitrógeno (∼78 % del aire) como fluido

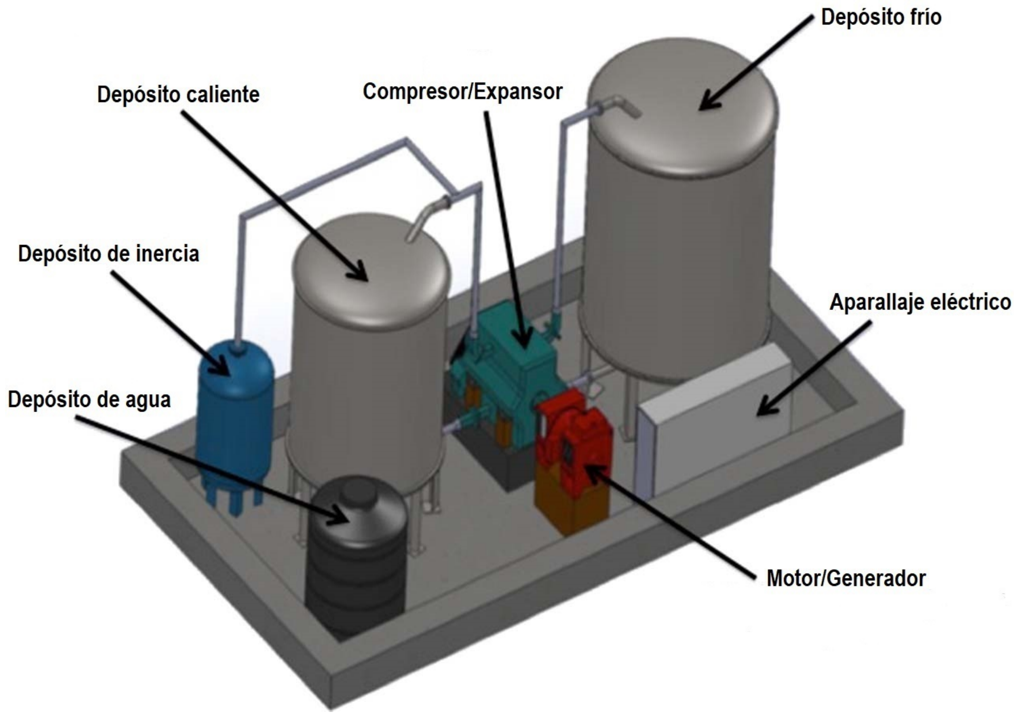


Figura 1.25: Elementos principales de un sistema de almacenamiento térmico de energía eléctrica. (Fuente: adaptado a partir de [28]).

de trabajo y medio de almacenamiento. En lugar de comprimir aire, se enfría y comprime en varias etapas hasta que se licua. El sistema se descarga evaporando el aire a alta presión y expandiéndolo en una turbina, de manera similar al proceso en un ciclo de Rankine [20].

Los sistemas LAES comparten características de rendimiento con el almacenamiento mediante sistemas CAES y pueden aprovechar el calor/frío residual de procesos industriales. Del mismo modo que los sistemas CAES, los sistemas LAES presentan un rendimiento relativamente bajo (40–70 %), a menos que se utilice el calor residual de otro proceso [1]. Sin embargo, en lugar de almacenar aire comprimido en una gran caverna, el volumen del gas se reduce aún más al enfriarlo hasta licuarlo. El tamaño comprende desde unos 5 MW a más de 100 MW y se puede ubicar en el punto de demanda.

Principio general de operación

El principio de funcionamiento de la tecnología de almacenamiento criogénico de aire líquido se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.26.

Los sistemas LAES operan en tres etapas [30]:

1. **Carga del sistema.** El sistema se carga por medio de un licuador de aire, que utiliza energía eléctrica para extraer aire del ambiente circundante, limpiarlo, comprimirlo y enfriarlo a temperaturas de unos −196 ºC hasta licuarlo. El volumen del aire tras la etapa

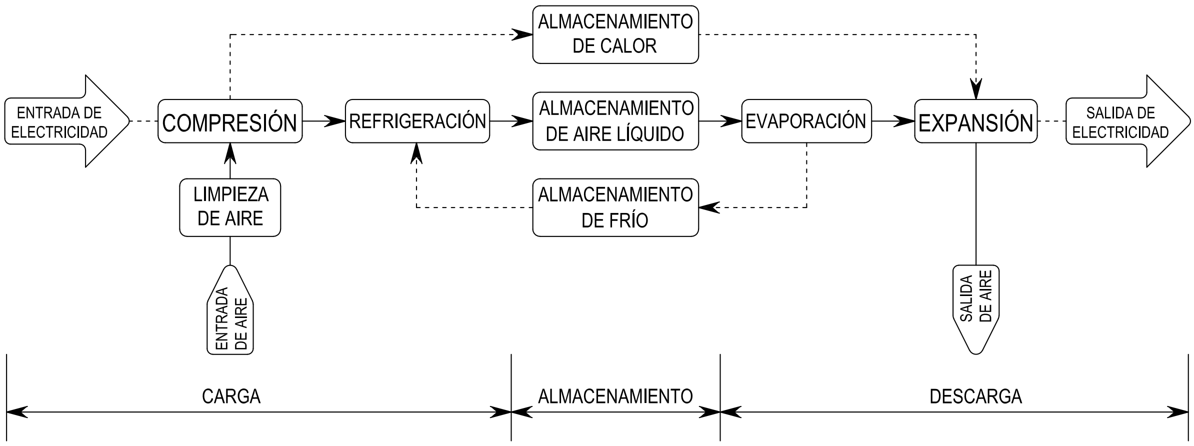


Figura 1.26: Esquema de una instalación de almacenamiento con aire líquido. (Fuente: elaboración propia).

de licuación se reduce enormemente, de forma que aproximadamente 700 litros de aire a temperatura ambiente se convierten en 1 litro de aire líquido.

2. **Almacenamiento de energía.** El aire líquido se introduce en depósitos criogénicos aislados a baja presión como medio de almacenamiento de energía. Estos equipos ya se encuentran muy extendidos a nivel mundial para el almacenamiento a gran escala de nitrógeno líquido, oxígeno y GNL. Los depósitos utilizados en la industria tienen el potencial de contener energía almacenada del orden de GWh. En la etapa de licuefacción del aire se produce la compresión del aire, lo que conlleva una producción de calor. Este calor de la compresión también puede capturarse y almacenarse si es económico hacerlo.

3. **Descarga del sistema.** Cuando se requiere energía, se extrae aire líquido de los depósitos, se evapora y se sobrecalienta a temperatura ambiente, produciéndose un gas a alta presión, que posteriormente se utiliza para impulsar una turbina de gas. El calor residual almacenado se puede utilizar para sobrecalentar el aire comprimido, aumentando el rendimiento global del sistema. Asimismo, el frío generado durante el proceso de descarga puede capturarse y almacenarse para reducir el consumo energético de la licuefacción del aire en el proceso de carga.

La etapa 2 incluye el almacenamiento de calor del proceso de compresión de aire en la etapa 1 y del frío generado durante el proceso de recalentamiento en la etapa 3. Esta energía se puede utilizar, respectivamente, en las etapas 3 y 1 para aumentar la potencia de salida y reducir el consumo energético global del proceso de licuefacción. Un uso eficaz del calor de compresión y del frío de expansión puede mejorar significativamente el rendimiento de carga y descarga de los sistemas LAES, que, para una planta independiente a gran escala, puede alcanzar un 60 %.

Una de las ventajas de este tipo de sistemas es que también se puede utilizar calor residual

de otras fuentes para calentar el aire licuado, aumentando significativamente el rendimiento global del sistema. Este calor residual puede provenir de un proceso industrial o de los gases de escape de una central eléctrica de ciclo combinado. Si hay disponibles fuentes adicionales de calor (p.ej., calor renovable y/o calor residual industrial) o fuentes frías (p.ej., frío residual de la evaporación del gas natural licuado), se podría lograr una mejora adicional en el rendimiento de carga y descarga.

Desarrollo actual

El concepto de la tecnología LAES fue propuesto por primera vez por investigadores de la Universidad de Newcastle (Reino Unido) en 1977 para la gestión de los consumos punta en las redes eléctricas. Sin embargo, no se realizó ninguna planta de demostración del sistema. En colaboración con la Universidad de Leeds, Highview Power Storage comenzó en 2009 a diseñar y construir la primera planta piloto con tecnología LAES del mundo (350 kW, 2,5 MWh), que entró en funcionamiento en 2011. La planta piloto posteriormente se ha trasladado a la Universidad de Birmingham (Reino Unido) para continuar con las actividades de investigación y desarrollo. En colaboración con Virido y con apoyo financiero del Departamento de Energía y Cambio Climático del Reino Unido, Highview Power Storage ha comenzado a operar en 2018 una planta de demostración con una potencia de generación de 5 MW y una capacidad de almacenamiento de 15 MWh en Manchester (Reino Unido) [16, 30].

La licuefacción del aire es un proceso comercial maduro que se utiliza en numerosas industrias. Sin embargo, actualmente no resulta rentable para el almacenamiento de energía. Algunas empresas han desarrollado plantas a escala piloto que explotan la tecnología LAES, pero hasta la fecha no se han construido sistemas comerciales [16].

1.5 Almacenamiento químico

El almacenamiento químico abarca todas las tecnologías que utilicen la energía eléctrica para producir compuestos químicos que puedan almacenarse convenientemente para la posterior generación de energía cuando se requiera. La mayoría de los compuestos químicos que se utilizan como medio de almacenamiento de energía presentan la ventaja de una densidad de energía considerablemente superior a la de gran parte de los demás medios de almacenamiento de energía disponibles como la energía potencial del agua en los sistemas PHS o del aire comprimido en los sistemas CAES. Hasta la fecha se han considerado varios compuestos químicos para el almacenamiento de energía eléctrica, entre los que se incluyen el hidrógeno, hidrocarburos como el metano o las gasolinas sintéticas e incluso alcoholes como el metanol o el etanol. No obstante, el hidrógeno se considera la ruta más corta y eficiente para el almacenamiento químico de la electricidad [1], eminentemente de origen renovable, como se muestra en la Figura 1.27. Los sistemas de almacenamiento de energía química basados en hidrógeno

se discuten detalladamente en las siguientes secciones.

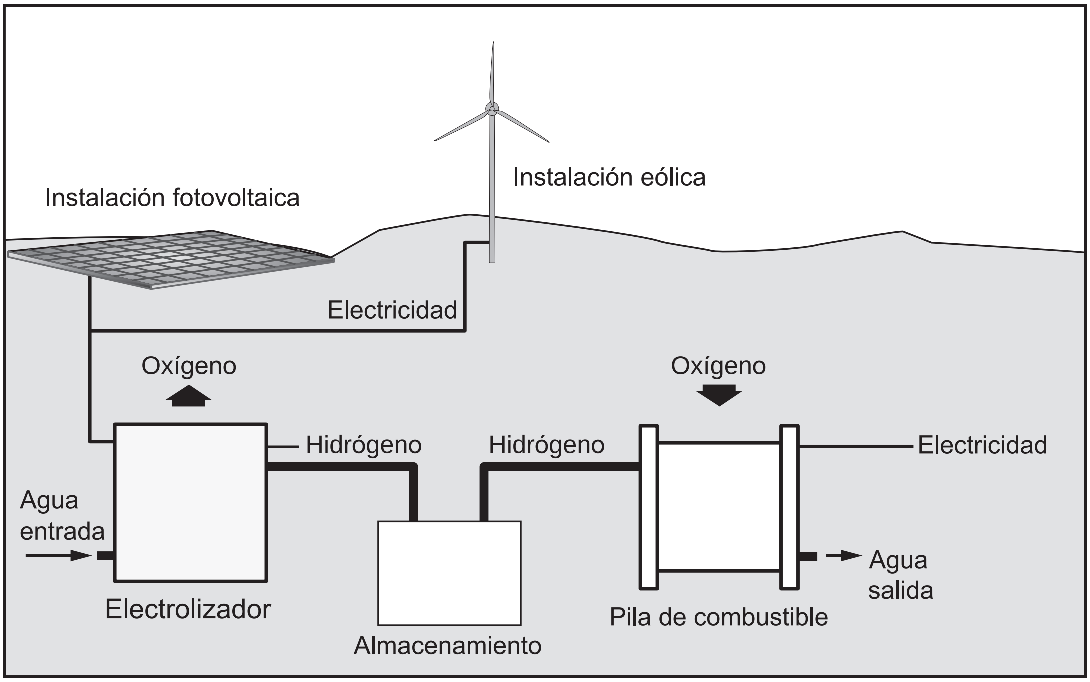


Figura 1.27: Esquema de una instalación de almacenamiento de energía renovable con hidrógeno. (Fuente: adaptado a partir de [16]).

El hidrógeno se puede producir a partir de energía eléctrica de origen renovable mediante la reacción química de electrólisis del agua; mientras que todos los demás compuestos mencionados previamente como el metano, hidrocarburos, metanol, etc., se pueden producir a partir del hidrógeno generado en presencia de una fuente de carbono como el monóxido de carbono o el dióxido de carbono utilizando la síntesis catalítica de Fischer-Tropsch, en cuyo caso se suelen agrupar genéricamente con la denominación de electrocombustibles o electrocarburantes (*electrofuels* o *e-fuels* en inglés). La producción de electrocombustibles implica la producción previa de hidrógeno mediante el almacenamiento de la energía eléctrica generada por fuentes renovables.

El proceso Fischer-Tropsch consta de una serie de reacciones químicas que producen una variedad de hidrocarburos, idealmente con la fórmula (C_nH_{2n+2}). Las reacciones más útiles producen alcanos o parafinas de acuerdo con la siguiente expresión:

$$(2n + 1)\ H_2 + n\ CO \longrightarrow C_nH_{2n+2} + n\ H_2O$$

donde n suele variar entre 10 y 20. La formación de metano ($n = 1$) generalmente no es deseada. La mayoría de los alcanos producidos tienden a ser de cadena lineal, adecuados como combustible diésel. Además de la formación de alcanos, algunas reacciones competitivas pueden originar pequeñas cantidades de alquenos, así como de alcoholes y otros hidrocarburos oxigenados.

Los electrocombustibles se consideran atractivos por múltiples razones [31]:

- Almacenamiento considerablemente más sencillo y seguro que para el hidrógeno.
- Integración más sencilla en la infraestructura logística existente (gasoductos, camiones cisterna, infraestructura de repostaje de combustible).
- Capacidad para acceder a nuevos mercados (aviación, transporte marítimo, calefacción de edificios, materias primas petroquímicas, etc.).

Sin embargo, también existen claras desventajas: los electrocombustibles requieren un costoso procesamiento adicional con pérdidas de rendimiento considerables, además de una fuente de dióxido de carbono neutra para el clima. También existe el riesgo estratégico de que al centrarse en una solución costosa con integración directa se dediquen menores esfuerzos a otras soluciones alternativas. Por ejemplo, si los electrocombustibles pueden reemplazar a la gasolina, no existiría la necesidad de desarrollar una infraestructura de suministro de hidrógeno o de introducir vehículos eléctricos en el mercado. Por lo tanto, los esfuerzos en el desarrollo de los electrocombustibles deben enfocarse únicamente en sectores para los que no existan alternativas viables.

Capítulo 2

Propiedades del hidrógeno

En esta sección se exponen las principales propiedades físicas y químicas del hidrógeno.

2.1 Estructura atómica y molecular

El hidrógeno es, con diferencia, el elemento más abundante en el universo, y constituye el 75 % de la masa de toda la materia visible en el universo y el 90 % en número de átomos [32–34]. Sin embargo, la presencia del hidrógeno en la atmósfera terrestre es escasa, debido a su alta difusividad, mientras que es abundante en la corteza terrestre aunque generalmente enlazado al carbono, al oxígeno o a ambos.

Como se muestra en la Figura 2.1, el hidrógeno tiene tres isótopos. Un átomo de hidrógeno ordinario, o protio, es el isótopo más simple y abundante en la naturaleza (99,9885 %). El protio consta de un protón en su núcleo, cuya carga está equilibrada por un electrón que se mueve en una órbita alrededor de dicho núcleo. No obstante, también existen en la naturaleza átomos de hidrógeno que contienen tanto un protón como un neutrón en el núcleo (0,0115 %) [34]. Este isótopo de hidrógeno se denomina deuterio o hidrógeno pesado. Existen además otros isótopos de hidrógeno como el tritio, con dos neutrones y un protón, pero estos isótopos son inestables y se desintegran radioactivamente.

La mayor parte de la masa de un átomo de hidrógeno se concentra en su núcleo. De hecho, la masa del protón es más de 1800 veces superior a la masa del electrón. Los neutrones tienen casi la misma masa que los protones [33]. El radio de la órbita del electrón, que define el tamaño del átomo de hidrógeno, es aproximadamente 100.000 veces el radio del núcleo [32, 33]. La disposición de un único electrón orbitando alrededor del núcleo provoca que el hidrógeno elemental sea muy reactivo, por lo que los átomos de hidrógeno se encuentran combinados en pares formando la molécula de dihidrógeno (H_2).

El hidrógeno, con número atómico 1, ocupa la primera posición de la tabla periódica y pertenece al grupo 1 o IA del sistema periódico. Con un peso atómico de 1,00794 uma debido

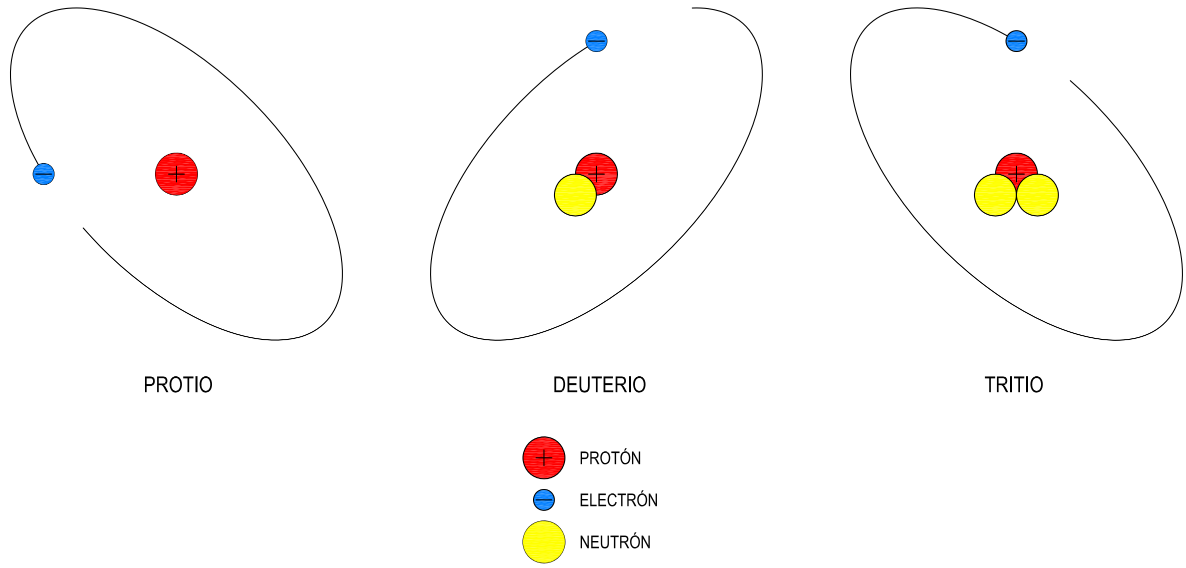


Figura 2.1: Isótopos del hidrógeno. (Fuente: elaboración propia a partir de [34]).

a la existencia de varios isótopos, el hidrógeno es el elemento más ligero que existe en la naturaleza [33]. Por este motivo, las moléculas de hidrógeno pueden difundirse a través de muchos materiales considerados herméticos o impermeables a otros gases. No obstante, en caso de fuga, el hidrógeno se dispersa rápidamente.

El hidrógeno molecular se presenta en dos configuraciones, dependiendo del sentido de giro de los protones. Si el sentido de giro del protón en ambos átomos de hidrógeno es el mismo, entonces se denomina ortohidrógeno. En caso contrario, si ambos átomos de hidrógeno tienen sentidos opuestos de giro, entonces la molécula se denomina parahidrógeno. A temperatura ambiente y superior, el hidrógeno molecular se compone de aproximadamente un 25 % de parahidrógeno y un 75 % de ortohidrógeno. Esta es la composición de equilibrio a temperatura ambiente y se denomina hidrógeno normal. En el hidrógeno líquido, todo el hidrógeno está en forma de parahidrógeno, lo que significa que todo el ortohidrógeno debe transformarse en parahidrógeno [20].

El sentido de giro del hidrógeno se conserva en el tiempo, por lo que si el hidrógeno líquido se evapora a temperatura ambiente, el gas estará formado por parahidrógeno puro. A menos que esté catalizado, pasarán años antes de convertirse en hidrógeno normal. En el proceso de licuefacción de hidrógeno, se utilizan lechos de catalizador especiales para convertir el hidrógeno normal producido por encima de 300 K en la composición a baja temperatura, transformando el ortohidrógeno en parahidrógeno durante el enfriamiento [20].

2.2 Propiedades físicas

Antes de abordar el almacenamiento del hidrógeno, se deben conocer sus propiedades físicas. A continuación se describen las propiedades físicas del hidrógeno más relevantes.

2.2.1 Densidad y medidas relacionadas

El hidrógeno es el elemento químico con menor peso atómico, por lo que su densidad es muy baja tanto en estado líquido como en estado gaseoso. La densidad del hidrógeno es dependiente de las condiciones de temperatura y presión, ya que ambos parámetros afectan a su disposición en el espacio, especialmente en estado gaseoso.

El volumen específico se define como el valor inverso de la densidad y expresa la cantidad de volumen por unidad de masa. El volumen específico del hidrógeno gaseoso es de 11,9 m^3/kg a 20 ºC y 1 atm, y el volumen específico del hidrógeno líquido es de 0,014 m^3/kg a -253 ºC y 1 atm [32].

El peso específico es una forma muy habitual de expresar la densidad y se define como la relación entre la densidad de una sustancia y la de otra sustancia de referencia a la misma temperatura y presión. En el caso de gases y vapores, se utiliza el aire (ρ_{aire} =1,2754 kg/m^3) en condiciones estándar de la IUPAC (0 ºC y 1 bar) como sustancia de referencia, de forma que los gases con un peso específico inferior a la unidad son más ligeros que el aire, mientras que los gases con un peso específico superior son más pesados que el aire. El peso específico del hidrógeno gaseoso es 0,0696, lo que significa que su densidad es de tan sólo un 6,96 % de la densidad del aire.

La sustancia de referencia para líquidos es el agua (ρ_{aire} =1000 kg/m^3) a 4 ºC y 1 bar, de forma que un líquido con un peso específico inferior a la unidad será más ligero que el agua y viceversa. Incluso en estado líquido, el hidrógeno no es muy denso. El hidrógeno líquido es bastante más ligero que el agua, con un peso específico de 0,0708 o un 7,08 % de la densidad de la sustancia de referencia [32]. Irónicamente, cada metro cúbico de agua contiene 111 kg de hidrógeno, mientras que un metro cúbico de hidrógeno líquido contiene solo 71 kg de hidrógeno. Por lo tanto, el agua contiene más masa de hidrógeno por unidad de volumen que el propio hidrógeno, debido a su estructura molecular compacta. Esto también sucede en la mayoría de los compuestos líquidos que contienen hidrógeno; un metro cúbico de metanol contiene 100 kg de hidrógeno y un metro cúbico de heptano contiene 113 kg [32].

2.2.2 Relación de expansión

La diferencia de volumen entre el hidrógeno líquido y gaseoso se puede apreciar fácilmente considerando su relación de expansión. La relación de expansión es la relación del volumen al

que se almacena un gas o líquido en comparación con el volumen del gas o líquido a presión y temperatura atmosféricas.

Cuando el hidrógeno se almacena en estado líquido, se vaporiza al expandirse hasta condiciones atmosféricas, con el correspondiente aumento de volumen. Como se muestra en la Figura 2.2, la relación de expansión del hidrógeno de 1:848 significa que el hidrógeno en estado gaseoso en condiciones atmosféricas ocupa 848 veces más volumen que en estado líquido [32].

Cuando el hidrógeno se almacena en estado gaseoso a 250 bar y temperatura atmosférica, su relación de expansión a presión atmosférica es 1:240. Aunque una presión de almacenamiento más alta aumenta algo la relación de expansión, la relación de expansión del hidrógeno gaseoso presurizado no puede alcanzar la relación de expansión del hidrógeno líquido.

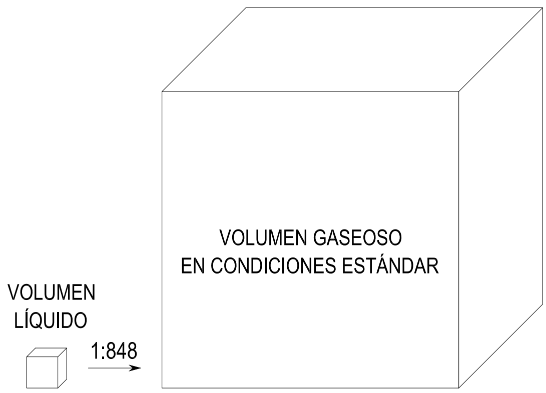


Figura 2.2: Relación de expansión de líquido a gas del hidrógeno. (Fuente: elaboración propia a partir de [32]).

2.2.3 Temperaturas de cambio de fase

La mayoría de las sustancias pueden cambiar de un estado de agregación a otro en función de sus condiciones de temperatura y presión. Cada sustancia presenta unas temperaturas de ebullición y fusión características a una determinada presión. Los puntos de ebullición y de fusión del hidrógeno son, tras los del helio, los segundos más bajos de todas las sustancias que existen en la naturaleza.

En el diagrama de fases del hidrógeno representado en la Figura 2.3 se observa que a presión atmosférica el hidrógeno es líquido a temperaturas inferiores a 20 K (−253 ºC) y sólido a temperaturas por debajo de 14 K (−259 ºC) [33]. El hidrógeno tiene el segundo punto de ebullición y el segundo punto de fusión más bajos de todas las sustancias, solo superado por el helio [32].

A temperaturas por debajo de 1 K, el hidrógeno tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, y por encima de 5 K, tiene una estructura de hexagonal compacta. El punto triple está situado a 0,0695 atm y 13,8 K. El punto de ebullición varía con la presión y la temperatura, y el hidrógeno alcanza el estado supercrítico por encima de 13,8 atm y 33,2 K [20].

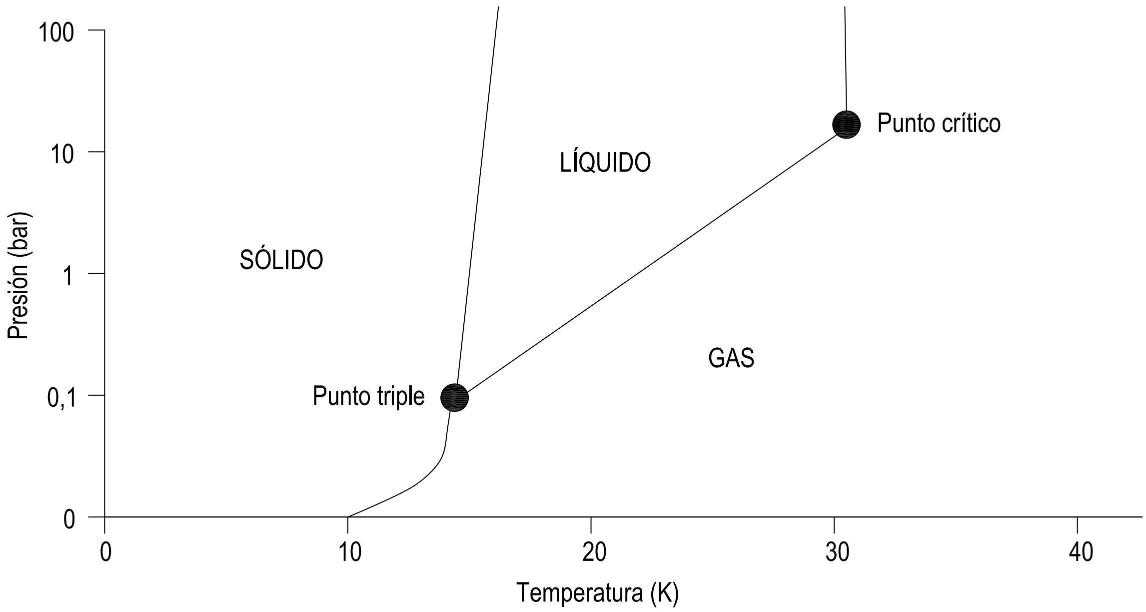


Figura 2.3: Diagrama de fases del hidrógeno. (Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

Las sustancias líquidas generalmente ocupan menos espacio que las sustancias gaseosas, por lo que son habitualmente más fáciles de transportar y manejar. Por este motivo, la temperatura de ebullición de una sustancia es un parámetro crítico, pues determina la temperatura a la que debe enfriarse a presión atmosférica para ser utilizada en estado líquido. La temperatura de ebullición de una sustancia pura aumenta con la presión hasta alcanzar su punto crítico, por encima del cual un aumento de la presión no tiene ningún efecto sobre la temperatura de ebullición. La temperatura de ebullición del hidrógeno sólo se puede aumentar hasta un máximo de -240 ºC con una presión de aproximadamente 13 bar, que se corresponde con su punto crítico.

Debido a la extremadamente baja temperatura de ebullición del hidrógeno, la obtención de hidrógeno líquido es un proceso sumamente complejo y de gran consumo energético. Además, una vez en estado líquido es hidrógeno es muy volátil y se evapora rápidamente, por lo que los depósitos contenedores deben estar perfectamente aislados para evitar pérdidas.

2.2.4 Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad Z es un factor de corrección que se introduce en la ecuación de estado de los gases ideales para modelar el comportamiento de gases reales. Un gas real

se comporta como gas ideal en condiciones de baja presión y alta temperatura con respecto a los valores del punto crítico. Por tanto, si la temperatura del gas es muy superior a la del punto crítico o su presión es mucho menor que la del punto crítico, puede considerarse ideal. En cambio, la desviación de un gas con respecto a su comportamiento ideal es mayor si sus condiciones de temperatura y presión se sitúan próximas a las de su punto crítico. Introduciendo el factor de compresibilidad Z en la ecuación de los gases ideales, se obtiene una ecuación de estado que puede utilizarse para un gas real:

$$P \cdot v = Z \cdot R \cdot T \tag{2.1}$$

El factor de compresibilidad es un parámetro muy útil para estimar la cantidad de hidrógeno contenido en un recipiente. Utilizando el factor de compresibilidad, se puede demostrar a partir de la Figura 2.4 cómo el volumen ocupado por el hidrógeno gaseoso se reduce si se somete a presiones crecientes. Se observa que por encima de 800 bar, un aumento de presión apenas afecta ya al volumen ocupado por el hidrógeno gaseoso.

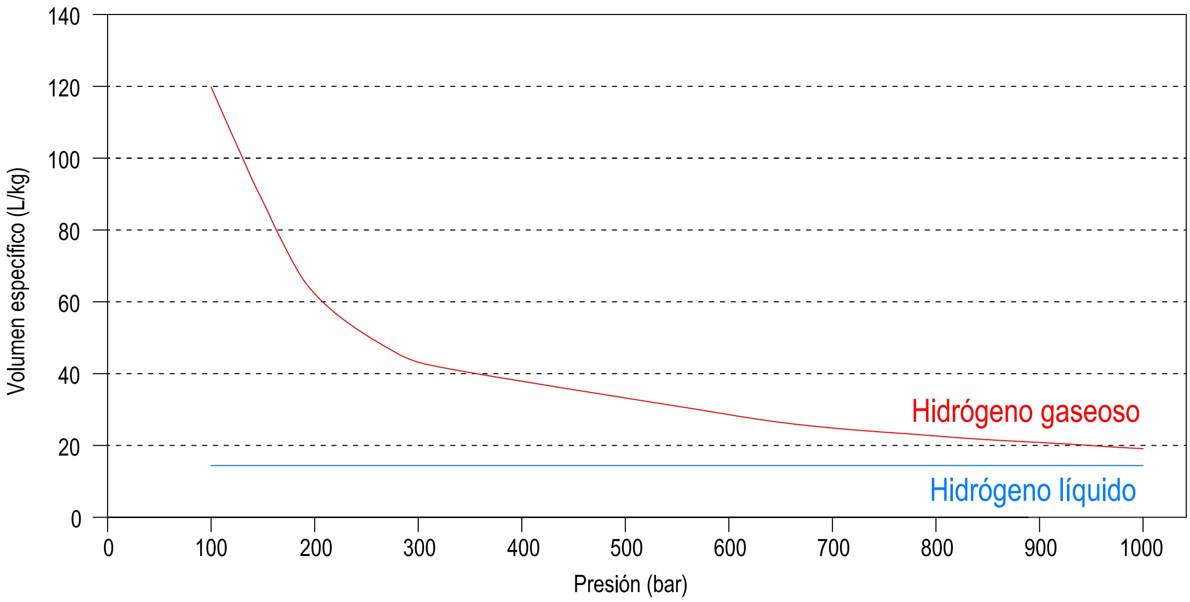


Figura 2.4: Volumen específico del hidrógeno en estado gaseoso y en estado líquido. (Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

Es evidente que presurizando el hidrógeno gaseoso se puede reducir sustancialmente su volumen, aspecto que puede resultar útil para su almacenamiento. De hecho, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado es el más habitual, a pesar de que energía que se requiere en la compresión es considerable.

2.2.5 Fugas

Las moléculas de hidrógeno gaseoso son más pequeñas que las de todos los demás gases y pueden difundirse a través de muchos materiales considerados herméticos o impermeables a otros gases. Esta propiedad hace que el hidrógeno sea más difícil de contener que otros gases [32].

Las fugas de hidrógeno líquido se evaporan muy rápidamente debido a que el punto de ebullición del hidrógeno líquido es extremadamente bajo. Las fugas de hidrógeno son peligrosas porque suponen un riesgo de incendio cuando se mezclan con el aire. Sin embargo, el pequeño tamaño de la molécula de hidrógeno, además de aumentar la probabilidades fugas, también le confiere una flotabilidad y difusividad muy altas, por lo que el hidrógeno filtrado se eleva y se diluye rápidamente, especialmente en el aire libre [32]. Esto da lugar a una región de inflamabilidad muy localizada que se dispersa rápidamente. A medida que el hidrógeno se diluye con la distancia desde el lugar de la fuga, la flotabilidad disminuye y la tendencia del hidrógeno a continuar ascendiendo disminuye. El hidrógeno muy frío, procedente de una fuga de hidrógeno líquido, adquiere una gran flotabilidad poco después de evaporarse.

2.3 Propiedades químicas

A continuación se recogen las propiedades químicas del hidrógeno más relevantes.

2.3.1 Contenido energético

El hidrógeno es un vector energético, es decir, un transportador de energía primaria hasta los potenciales puntos de consumo. Por tanto, la cantidad y la calidad de la energía contenida en el hidrógeno están estrechamente vinculadas con las del combustible o electricidad utilizados en su obtención.

Cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno, se libera una cantidad fija de energía y se forma agua. Esta energía liberada se cuantifica como poder calorífico superior (PCS) o poder calorífico inferior (PCI). Ambas medidas denotan la cantidad de energía contenida por unidad de masa de hidrógeno. La diferencia entre el PCS y el PCI radica en el calor de vaporización del agua, de manera que en el PCS se considera que el vapor de agua formado condensa. No obstante, debido a que el agua que se produce en un proceso de combustión o en una reacción electroquímica se encuentra en forma de vapor, el PCI representa la cantidad de energía disponible para realizar trabajo externo.

La Tabla 2.1 recoge el PCS y el PCI de varios combustibles. A los niveles de presión y temperatura considerados, el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso.

Cuadro 2.1: Contenido energético de varios combustibles a 25 ºC y 1 atm.
(Fuente: adaptado a partir de [32, 33]).

Combustible	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Hidrógeno	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,60
Gasolina	47,50	44,50
Diésel	44,80	42,50
Metanol	19,96	18,05

El hidrógeno gaseoso es el combustible de mayor contenido energético por unidad de masa, con un PCI de aproximadamente 2,5 veces el del resto de hidrocarburos mostrados en la Tabla 2.1. Por tanto, para una determinada carga, la masa de hidrógeno necesaria es de aproximadamente tan sólo un cuarto de la masa de hidrocarburo [33].

Por otro lado, mientras que la energía específica o poder calorífico indica la cantidad de energía por unidad de masa de combustible, la densidad de energía expresa la cantidad de energía contenida en un determinado volumen de combustible. Se estima como el producto de la energía específica por la densidad de la sustancia. La densidad de energía es en realidad una medida de cómo los átomos de hidrógeno se empaquetan en un combustible, por lo que cuanto mayor complejidad presente la estructura molecular de un combustible, mayor será su densidad de energía. Por este motivo, los hidrocarburos que tienen un mayor número de átomos de carbono e hidrógeno en cada molécula poseen mayor densidad de energía. En cambio, la densidad energética del hidrógeno es muy baja, ya que aunque su contenido energético por unidad de masa es el mayor, se trata del compuesto más ligero que existe. Por ello, en función del volumen, la densidad de energía del hidrógeno gaseoso en condiciones estándar es aproximadamente 4 veces menor que la del metano en las mismas condiciones. La principal consecuencia es que se requiere un volumen mucho mayor para almacenar una cantidad de hidrógeno con contenido energético equivalente a cualquier hidrocarburo.

2.3.2 Punto de inflamación

El punto de inflamación o *flashpoint* se define como la temperatura mínima a la cual un líquido inflamable desprende suficiente vapor como para formar una mezcla inflamable con el aire circundante. Si el combustible está a una temperatura inferior a su punto de inflamación no se produce suficiente vapor porque su velocidad de evaporación es demasiado lenta, mientras que si se sitúa por encima de su punto de inflamación existirá vapor, que en contacto con una fuente de ignición producirá una explosión.

El punto de inflamación de un combustible es siempre inferior a su punto de ebullición. Para

los combustibles que son líquidos en condiciones atmosféricas, el punto de inflamación es el límite inferior de inflamabilidad.

Cuadro 2.2: Punto de inflamación de diferentes combustibles. (Fuente: adaptado a partir de [33]).

Combustible	Punto de inflamación
Hidrógeno	<−253 ºC
Metano	−188 ºC
Propano	−104 ºC
Gasolina	−43 ºC
Metanol	11 ºC

Para los combustibles gaseosos en condiciones atmosféricas, el punto de inflamabilidad está situado muy por debajo de la temperatura ambiente y presenta escasa relevancia.

2.3.3 Rango de inflamabilidad

El potencial de inflamabilidad de un gas se define en términos de sus límites inferior y superior de inflamabilidad:

- El límite inferior de inflamabilidad es la concentración mínima de vapor o gas en el aire, por debajo de la cual no existe propagación de la llama al ponerse en contacto con una fuente de ignición.
- El límite superior de inflamabilidad es la concentración máxima de vapor o gas en el aire, por encima de la cual no se produce la propagación de la llama al ponerse en contacto con una fuente de ignición.

Entre estos dos límites se sitúa el rango en el que el gas y el aire están en las condiciones adecuadas para arder. Una mezcla estequiométrica se produce cuando las moléculas de oxígeno e hidrógeno están presentes en la relación exacta necesaria para completar la reacción de combustión. Si hay más hidrógeno que oxígeno disponible, la mezcla será rica y se consumirá todo el oxígeno; mientras que si hay menos hidrógeno que oxígeno, la mezcla será pobre y se consumirá todo el hidrógeno, quedando un remanente de oxígeno. Aunque el hidrógeno se utilizar con fines energéticos en un amplio rango de concentraciones en el aire, los sistemas de combustión interna y los sistemas de pila de combustible operan habitualmente con mezclas pobres, lo que garantiza el consumo total del hidrógeno.

Una consecuencia del límite superior de inflamabilidad es que el hidrógeno no es inflamable si está almacenado en contenedores cilíndricos en ausencia de oxígeno. El hidrógeno sólo resulta inflamable en las zonas periféricas de un escape, en las que el combustible se

mezcla con el aire en proporciones suficientes. No obstante, el hidrógeno es inflamable en un amplio rango de concentraciones en el aire (4–75 %) y también es explosivo en un amplio de concentraciones (15–59 %) a temperatura atmosférica estándar [32, 33].

La principal diferencia entre un incendio y una explosión es que en una explosión la combustión debe estar contenido, de forma que la presión y la temperatura aumenten hasta niveles suficientes como para destruir bruscamente el depósito contenedor. Por este motivo, resulta mucho más peligroso liberar el hidrógeno en un espacio cerrado que evacuarlo al aire libre.

2.3.4 Temperatura de autoignición

La temperatura de autoignición es la temperatura mínima, a presión de 1 atm, a la que una sustancia arde espontáneamente en contacto con el aire sin necesidad de una fuente de ignición. Como se muestra en la Tabla 2.3, la temperatura de autoignición del hidrógeno es de 585 ºC, un valor elevado que ocasiona que una mezcla de hidrógeno y aire sea difícil de encender sólo mediante calentamiento y sin una fuente de ignición adicional.

Cuadro 2.3: Temperatura de autoignición de diferentes combustibles. (Fuente: adaptado a partir de [32, 33]).

Combustible	Temperatura de autoignición
Hidrógeno	585 ºC
Metano	540 ºC
Propano	490 ºC
Gasolina	385 ºC
Metanol	230–480 ºC

2.3.5 Energía de ignición

La energía de ignición es la cantidad de energía externa que se requiere para encender una mezcla de combustible. La energía aportada por una fuente externa debe ser superior a la energía de ignición y debe tener una duración suficiente para calentar el combustible hasta su temperatura de ignición. Las fuentes de ignición más comunes son las llamas y las chispas.

Aunque el hidrógeno tiene una temperatura de autoignición superior a la del metano, el propano y la gasolina, su energía de ignición es un orden de magnitud menor y, por tanto, incluso más fácil de encender. El hidrógeno tiene además una baja conductividad eléctrica, que ocasiona que el flujo o agitación pueda generar cargas electrostáticas que produzcan chispas. Por esta razón, cualquier equipo de almacenamiento de hidrógeno deber ser convenientemente puesto a tierra.

2.3.6 Número de octano

El número de octano determina las condiciones antidetonantes de un combustible cuando se utiliza en un motor de combustión interna. Estas detonaciones se producen tras la ignición de un combustible a causa de la acumulación de calor en ciertas partes de la cámara de combustión. Cuando la temperatura local es superior a la temperatura de autoignición, se producen las detonaciones.

El octano se utiliza como un estándar para medir la resistencia a la detonación y se le asigna un valor de octanaje de 100. Los combustibles con un octanaje superior a este valor presentan una mayor resistencia a la autoignición que el mismo octano. En la Tabla 2.4 se recoge el número de octano de varios combustibles, en la que se observa que el hidrógeno tiene un octanaje muy alto, siendo muy resistente a la detonación.

Cuadro 2.4: Números de octano de diferentes combustibles. (Fuente: adaptado a partir de [32, 33]).

Combustible	Número de octano
Hidrógeno	130
Metano	125
Propano	105
Octano	100
Gasolina	87
Diésel	30

El número de octano del hidrógeno, aunque es de gran utilidad en motores de combustión interna, no presenta ninguna relevancia en pilas de combustible.

2.3.7 Características de la llama

Las llamas de hidrógeno son de color azul claro y casi invisibles a la luz diurna debido a la ausencia total de hollín. La visibilidad de las llamas de hidrógeno aumenta con la presencia de humedad o impurezas en el aire. Las llamas de hidrógeno son visibles en la oscuridad o con una iluminación tenue.

Las fugas de hidrógeno suponen un elevado riesgo de incendio cuando se mezclan con el aire. No obstante, las llamas resultantes de la combustión del hidrógeno son más seguras que las de la gasolina, debido a que el hidrógeno se eleva rápidamente debido a su mayor volatilidad y difusividad. Como consecuencia, las llamas de hidrógeno son muy localizadas y verticales. En cambio, el hidrógeno se quema más enérgicamente que la gasolina, aunque durante un instante de tiempo más corto. El hidrógeno tiene una alta velocidad de llama en proporciones estequiométricas con el oxígeno, siendo la velocidad de la llama de hidrógeno

casi un orden de magnitud más rápida que la de la gasolina. Sin embargo, en concentraciones más bajas, la velocidad de la llama disminuye significativamente. Al contrario que el resto de los combustibles, el hidrógeno únicamente emite vapor de agua cuando se quema.

2.3.8 Fragilización

La exposición constante al hidrógeno provoca un fenómeno conocido como fragilización por hidrógeno en muchos materiales [32]. El hidrógeno es un elemento muy reactivo, con gran tendencia a combinarse con las sustancias metálicas, provocando cambios en su red cristalina y en sus propiedades mecánicas, como pérdida de resistencia y ductilidad, que pueden ocasionar la iniciación o propagación de fracturas metálicas [33].

El almacenamiento de hidrógeno a altas temperaturas o presiones requiere la utilización de materiales especiales que sean resistentes al ataque corrosivo por hidrógeno, que tiene principalmente dos formas de actuación. Una de ellas se denomina carburación superficial y ocasiona una pérdida de resistencia. La otra forma de corrosión es la descarburación interna, que ataca desde el interior del acero, provocando una pérdida de resistencia y ductilidad, ocasionada por la aparición de fisuras en los bordes de grano.

2.3.9 Toxicidad

El hidrógeno puro es inodoro, incoloro e insípido, por lo que una fuga es prácticamente imperceptible y su detección precisa sensores específicos [32, 33]. En el caso del gas natural, se añaden compuestos odorizantes como los mercaptanos, pero esta opción no es adecuada para el hidrógeno con usos energéticos, debido a que el azufre contenido en los mercaptanos podría inutilizar las pilas de combustible.

El hidrógeno no es tóxico ni contaminante, pero debido a su elevada reactividad, su manipulación requiere precauciones especiales para evitar accidentes. Aunque el hidrógeno no es tóxico, puede actuar como asfixiante en espacios cerrados desplazando el volumen que ocupa el oxígeno del aire [32, 33]. El potencial de asfixia en espacios abiertos es prácticamente insignificante, debido a la elevada difusividad del hidrógeno. Por tanto, es necesario extremar las medidas de seguridad y garantizar la ventilación de los espacios en los que se almacene o manipule hidrógeno.

2.4 Usos del hidrógeno

El hidrógeno puede utilizarse para fines energéticos o como reactivo químico en procesos industriales. Sin duda, una de las propiedades más destacables del hidrógeno es su capacidad como portador de energía. La combustión de un kilogramo de hidrógeno puede llegar a proporcionar 142 MJ de energía, que es equivalente a 39 kWh [34]. De entre los combustibles

no nucleares, el hidrógeno es el que tiene mayor poder calorífico. En cambio, dado que el hidrógeno es la sustancia menos densa que se conoce, su densidad de energía volumétrica cuando se encuentra en estado gaseoso es muy baja.

Por otro lado, el hidrógeno se utiliza desde hace muchos años como materia prima en las industrias química, petroquímica, farmacéutica, electrónica, metalúrgica y aeroespacial. Dos de los procesos químicos más importantes en los que el hidrógeno se utiliza como reactivo son la producción de amoniaco y la producción de metanol [34]. Tanto el amoniaco como el metanol son dos productos muy apreciados en la industria química para la obtención de fertilizantes y muchos otros compuestos. En la síntesis del amoniaco, el hidrógeno reacciona con nitrógeno y en la síntesis del metanol, el hidrógeno reacciona con monóxido de carbono:

$$3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,NH_3 \qquad 2\,H_2 + CO \longrightarrow CH_3OH$$

En ambos casos, se requiere un catalizador para llevar a cabo la reacción, puesto que el enlace H–H de la molécula de hidrógeno es fuerte (436 kJ/mol) [34]. Además, se precisa operar a altas presiones, ya que en ambos procesos hay más moléculas de reactivos que de productos.

En la industria petroquímica, el hidrógeno se utiliza en bastantes operaciones, como por ejemplo en la eliminación del azufre que contiene el petróleo e inutiliza los catalizadores que se emplean en su craqueo y transformación en fracciones más ligeras. En la industria metalúrgica, se utiliza el hidrógeno debido a su capacidad para reducir óxidos metálicos y prevenir la oxidación de los metales y aleaciones en ciertos tratamientos a temperaturas elevadas. En el sector aeroespacial, el hidrógeno se utiliza como combustible para cohetes, donde utiliza la energía liberada durante su oxidación con oxígeno o flúor. En la industria electrónica, el hidrógeno se utiliza como portador de compuestos traza (arsina, fosfina, etc.) en la fabricación de capas semiconductoras.

Capítulo 3

Producción de hidrógeno

En general, cualquier sustancia en cuya composición aparezca el hidrógeno podría servir de fuente para su obtención. Se puede producir hidrógeno a partir de agua o de hidrocarburos, así como de materia orgánica, ya sea de origen vegetal o animal.

El proceso más habitual para producir hidrógeno es el reformado de hidrocarburos el gas natural, los destilados del petróleo, el metanol, etc. También se puede producir hidrógeno a partir de recursos biomásicos, como en el caso del gas de vertedero, el biogás o el gas de síntesis. No obstante, el proceso más prometedor para la producción de hidrógeno a gran escala es la electrólisis del agua, siendo en principio indiferente el origen de la electricidad, aunque se trata un proceso mucho más sostenible si la electricidad proviene de fuentes energéticas renovables. En consecuencia, el impacto ambiental de la producción de hidrógeno por electrólisis del agua depende en gran medida del origen de la electricidad que se alimenta al proceso.

En cualquier caso, la producción de hidrógeno supone extraerlo de otras moléculas, para lo que, según se muestra en la Tabla 3.1, se requiere un considerable aporte de energía. Esta extracción resulta más asequible a partir de compuestos en estados energéticos elevados, como es el caso de los combustibles fósiles, dado que en el propio proceso se produce parte de la energía necesaria, al contrario de lo que sucede en compuestos que se localizan en estados inferiores como por ejemplo el agua, cuya disociación demanda ingentes cantidades de energía.

El reformado de hidrocarburos, principalmente de metano, es actualmente el proceso más utilizado y de menor coste, siendo su principal inconveniente sus elevadas emisiones de dióxido de carbono. Por este motivo, el reformado de productos obtenidos a partir de biomasa es una alternativa atractiva que se beneficia de la madurez de esta tecnología y de su carácter neutro en cuanto a emisiones de dióxido de carbono. La electrólisis del agua en principio no genera contaminantes, pero presenta un consumo eléctrico muy intensivo, por lo que el impacto medioambiental de la producción de hidrógeno por esta vía depende fundamentalmente

Cuadro 3.1: Consumo energético de los principales procesos de producción de hidrógeno existentes. (Fuente: adaptado a partir de [33]).

	Gas natural	**Fracciones ligeras del petróleo**	**Nafta**	**Fracciones pesadas del petróleo**	**Carbón**	**Agua**
Subproductos	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2/S	CO_2/S	O_2
Consumo energético (kJ/kmol H_2)	41.280	37.500	38.350	50.300	57.150	242.000

del origen de la electricidad consumida. La utilización de energía eléctrica de origen renovable es la solución más sostenible para esta vía de producción de hidrógeno. Existen otros métodos alternativos para la producción de hidrógeno, entre los que se incluyen la descomposición termolítica del agua, la fotoconversión, los procesos biológicos, que hasta la fecha sólo son capaces de generar cantidades reducidas de hidrógeno.

El hidrógeno se suele producir a gran escala en plantas industriales, siendo la única opción para obtenerlo a partir del carbón o la biomasa, o a pequeña escala en instalaciones locales de producción. La producción a gran escala presenta como ventajas menores costes por economía de escala y localización cercana a fuentes de electricidad y agua, mientras que como principal inconveniente destaca el transporte del hidrógeno hasta los puntos de consumo [32]. En la actualidad, casi la totalidad del hidrógeno que se produce en el mundo proviene de combustibles fósiles ($\sim$ 95 %). Esta vía de producción presenta los inconvenientes del sistema energético actual, dependiente de recursos energéticos limitados con impactos perjudiciales para el medio ambiente.

Como se recoge de forma resumida en la Figura 3.1, las tecnologías de producción de hidrógeno se clasifican en cuatro categorías de procesos: termoquímicos, electrolíticos, fotolíticos y termolíticos.

Los procesos termolíticos y los electrolíticos pueden aprovechar tanto fuentes de energía de origen fósil como renovable. Independientemente de la fuente de energía que se utilice, la energía contenida por el combustible o corriente eléctrica aportada se almacena en el hidrógeno que se produce.

Los procesos fotolíticos aprovechan la radiación solar para provocar la hidrólisis del agua, distinguiéndose dos enfoques:

- Biofotólisis. Se extrae el hidrógeno del agua mediante luz solar y microorganismos especializados como algas verdes y cianobacterias. Estos microorganismos consumen agua

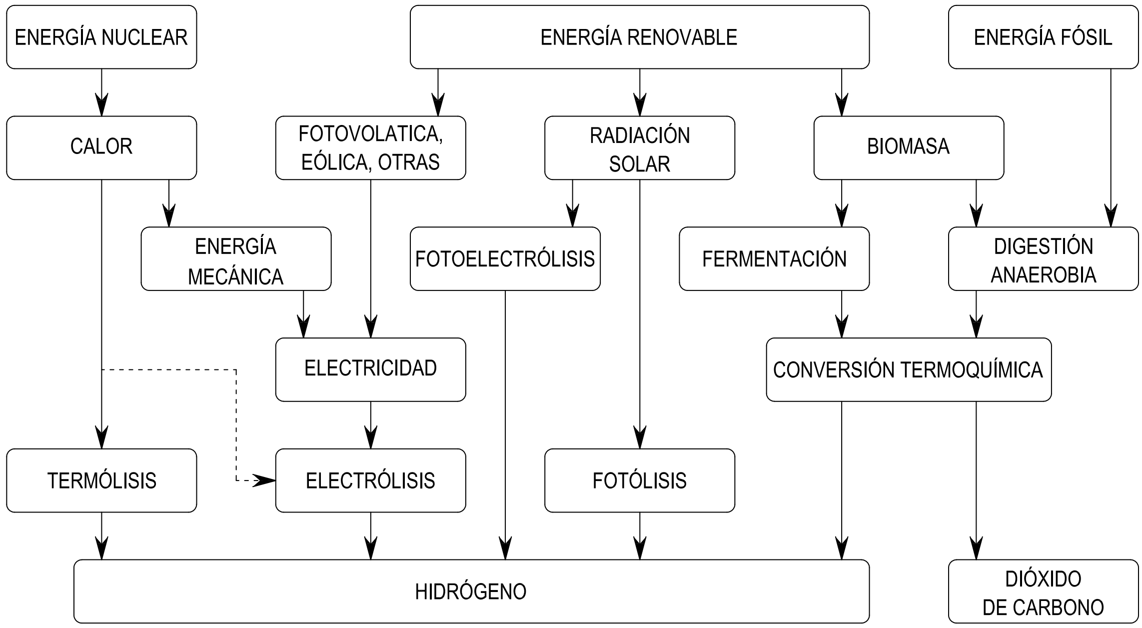


Figura 3.1: Clasificación de las tecnologías de producción de hidrógeno.
(Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

y generan hidrógeno como subproducto de sus procesos metabólicos naturales, aunque a velocidades demasiado bajas para una producción comercial y con eficiencias de conversión limitadas.

- Fotoelectrólisis. Se trata de la electrólisis del agua provocada por la diferencia de potencial debida a la incidencia de radiación solar sobre electrodos fabricados de ciertos materiales semiconductores, cada uno de los cuales opera de forma óptima con una longitud de onda determinada. Este procedimiento presenta un gran potencial de reducción de costes, con una eficiencia mayor que la electrólisis alimentada con celdas fotovoltaicas.

La termólisis consiste en la disociación de las moléculas de agua al suministrar calor procedente de una fuente externa a temperaturas elevadas. En los procesos de descomposición térmica directa, el agua se descompone en hidrógeno y oxigeno a temperaturas de unos 2500 ºC; mientras que en los ciclos termoquímicos, se produce la reducción endotérmica de ciertos óxidos metálicos y la posterior electrólisis del agua a temperaturas de aproximadamente 1000 ºC. La eficiencia teórica máxima para este proceso es de aproximadamente un 50 % [32].

Tanto los procesos fotolíticos como los termolíticos son tecnologías que, si bien presentan un potencial aprovechable para la producción de hidrógeno sostenible con bajo impacto medioambiental, aún se encuentran en fase de investigación. Por ello, esta sección se centra en las técnicas de producción de hidrógeno más desarrolladas: los procesos termoquímicos y los electrolíticos.

3.1 Procesos termoquímicos

En general, en los procesos termoquímicos, la energía contenida en el combustible se utiliza para elevar la temperatura del interior del reactor, favoreciendo el inicio de reacciones para la liberación del hidrógeno que forma parte de su composición química.

Los principales procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno son el reformado y la gasificación, que pueden aplicarse tanto a combustibles fósiles como renovables. La característica común a ambos procesos es que se generan emisiones de dióxido de carbono como subproducto en mayor o menor medida.

3.1.1 Reformado

El reformado es un proceso químico para producir hidrógeno a partir de biogás, bioetanol o gas de síntesis. En teoría, cualquier hidrocarburo o alcohol puede utilizarse como materia prima para el proceso de reformado [32]. El equipo utilizado para producir hidrógeno mediante reformado se conoce como reformador. La composición específica del reformado depende del combustible de alimentación y del proceso utilizado, pero siempre contiene otros compuestos como nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y parte del combustible sin reaccionar [33]. Cuando se elimina el hidrógeno del reformado, la corriente de gases remanente se denomina refinado. Un proceso de reformado consta generalmente de cuatro etapas principales:

- Purificación del combustible.
- Reformado catalítico con vapor para formar hidrógeno y óxidos de carbono.
- Purificación primaria: conversión del monóxido de carbono en dióxido de carbono.
- Purificación secundaria: reducción adicional del monóxido de carbono.

Las principales ventajas del reformado de los combustibles fósiles son que utilizan las infraestructuras de combustible existentes, se reduce la necesidad de transportar y almacenar hidrógeno, no se precisan aportes de grandes cantidades de energía como en la electrólisis y es menos costoso que otros métodos de producción de hidrógeno. Como principales desventajas de los reformadores destacan su gran coste y complejidad, unos tiempos de calentamiento relativamente largos y la introducción de pérdidas adicionales en el proceso de conversión de energía, especialmente en aquellos que utilizan combustibles fósiles no renovables, generando contaminación [32]. Las emisiones contaminantes de los reformadores son fundamentalmente dióxido de carbono, monóxido de carbono procedente de reacciones incompletas y otros contaminantes que forman parte de la corriente de reformado o se generan por combustión, como los óxidos nitrosos.

El reformado de los combustibles fósiles solo tiene sentido si se necesita directamente el hidrógeno, como en una pila de combustible. En motores de combustión interna, siempre es más eficiente utilizar el combustible fósil directamente sin hacerse pasar primero por un reformador [32].

Purificación del combustible

Antes de introducirse en el reformador, el combustible debe someterse a una etapa previa de purificación por absorción selectiva para evitar que los catalizadores del reformador se envenenen con ciertos elementos presentes en el combustible. El azufre es el veneno más común, y su naturaleza y presencia dependen del tipo de hidrocarburo y tratamiento previo al que haya sido sometido. El cloro suele estar presente en los gases de vertedero, mientras que en las naftas y en las fracciones pesadas del petróleo suelen aparecer compuestos metálicos.

Puesto que los compuestos orgánicos no se absorben con facilidad, deben transformarse previamente en inorgánicos por medio de reacciones de hidrogenación. El flujo de salida finalmente se somete a diferentes etapas de absorción selectiva.

Reformado catalítico

El reformado catalítico puede realizarse mediante tres tipos de reacciones básicas: reformado con vapor de agua, oxidación parcial y descomposición térmica. Un cuarto tipo resulta de la combinación de la oxidación parcial y el reformado con vapor, denominado reformado autotérmico.

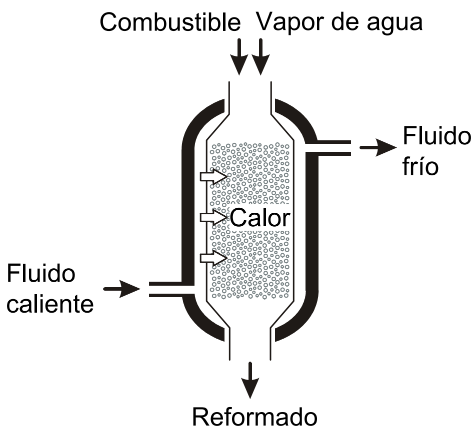
1. **Reformado con vapor de agua**

   El reformado con vapor de agua es actualmente la técnica de producción de hidrógeno más eficiente, económica y ampliamente utilizada [32]. Se trata de un proceso aplicable a la mayoría de los hidrocarburos gaseosos y líquidos y a los alcoholes. El proceso de reformado con vapor, ilustrado esquemáticamente en la Figura 3.2, consiste en poner en contacto el hidrocarburo con vapor de agua a altas temperaturas en presencia de un catalizador. Este proceso suele llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 450–950 ºC y presiones moderadas (20–35 bar) [32, 33]. Estas temperaturas se logran mediante la combustión de una fracción del reformado. La composición del producto de reacción o reformado depende del combustible procesado y contiene hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y combustible sin reaccionar. Las temperaturas de operación son demasiado bajas para formar óxidos nitrosos, que comienzan a formarse a temperaturas superiores a 1480 ºC [32]. La etapa de reformado transcurre de acuerdo con la siguiente reacción endotérmica:

$$C_nH_m + n\,H_2O \longrightarrow n\,CO + (n + m/2)\,H_2 \qquad \Delta H > 0$$

Los productos también contienen algo de combustible y agua sin reaccionar. Además, solo los hidrocarburos ligeros se pueden vaporizar completamente sin dejar residuos de carbono. El monóxido de carbono debe convertirse en dióxido de carbono mediante procesos complementarios.

El rendimiento del proceso generalmente se determina como la relación entre la energía que contiene el hidrógeno producido y la contenida originalmente por el combustible. Una gran ventaja del reformado con vapor es que el hidrógeno presente en el agua se libera durante la reacción y contribuye a mejorar el rendimiento global de producción de hidrógeno. Dado que la reacción general de reformado con vapor de agua es endotérmica, la mayor parte de la energía térmica se puede recuperar introduciéndola de nuevo en el proceso. El grado en que se recupera la energía térmica determina el rendimiento térmico del reformador y puede llegar hasta el 85 % [32].



$C_nH_m + n\ H_2O \Rightarrow n\ CO + (n+m/2)\ H_2$

Figura 3.2: Proceso de reformado con vapor de agua. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

La reacción de reformado del metano es considerablemente endotérmica, ya que se requieren 206,14 kJ/mol para que transcurra [33]:

$$CH_4 + 3\ H_2O \longrightarrow CO + 3\ H_2 \qquad \Delta H = +206{,}14\ \text{kJ/mol}$$

El rendimiento de este proceso se sitúa en aproximadamente un 80 %, medido con respecto al poder calorífico inferior del hidrógeno producido y del metano consumido [33]. Este elevado rendimiento se debe a que el metano posee la mayor relación H/C: 4 átomos de hidrógeno por cada átomo de carbono.

La reacción de reformado del metanol es menos endotérmica que la del metano y transcurre a temperaturas mucho menores (200–300 ºC), pudiendo alcanzarse rendimientos próximos al 90 % si se recupera la energía térmica [32]:

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2 \qquad \Delta H = +49{,}2 \text{ kJ/mol}$$

En cualquier caso, la eficiencia de conversión del hidrocarburo puede verse favorecida por un aumento de la cantidad de vapor de agua, aunque supone un mayor coste para el proceso. Una relación habitual es de 2,8–3,2 partes de vapor de agua por cada parte de carbono [33]. La relación combustible/agua es esencial en la formación de hidrógeno, mientras se inhiben las reacciones indeseadas. El hidrocarburo y el vapor de agua se ponen en contacto en el interior de unos catalizadores tubulares de níquel y alúmina.

El calor necesario para que la reacción se inicie y se mantenga procede de la combustión del hidrocarburo alimentado en unos quemadores situados en el techo del reactor. También puede utilizarse como combustible el producto de salida de la unidad de purificación del hidrógeno o una fracción de reformado. El principal problema consiste en la formación de óxidos de nitrógeno y otros gases si las temperaturas del quemador superan los 1480 ºC [33].

Habitualmente, los quemadores de los reactores suelen ser de llama o catalíticos. Los quemadores de llama son mecánicamente más sencillos, pero presentan el inconveniente de la generación de puntos calientes en zonas en contacto con la llama que pueden ocasionar la degradación del catalizador. Los quemadores catalíticos utilizan catalizadores de platino que, a pesar de suponer un sobrecoste, permiten alcanzar temperaturas más bajas y menores emisiones contaminantes. Además, ofrecen una rápida respuesta frente a cambios de carga, siendo muy útiles en instalaciones con continuos arranques y paradas.

Los gases a la salida se enfrían en la zona de convección de una caldera de vapor, con la finalidad de recuperar parte del calor y aumentar el rendimiento global del sistema. Para finalizar el reformado, los gases de salida se someten a una serie de procesos de adicionales de separación para extraer el hidrógeno con la máxima pureza posible y el mínimo impacto medioambiental.

2. Oxidación parcial

En la oxidación parcial (*Partial Oxidation* — POX), el hidrocarburo se hace reaccionar con una cantidad de oxígeno en menor proporción que la estequiométrica en presencia de catalizadores, de forma que el carbono se oxide parcialmente. El proceso de oxidación parcial se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.3. En el caso de la oxidación parcial del metano, el proceso transcurre de acuerdo con la siguiente reacción [33]:

$$2\,CH_4 + O_2 \longrightarrow 2\,CO + 4\,H_2 \qquad \Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$$

El agente oxidante puede ser oxígeno puro o aire, mientras que los productos de reacción contienen principalmente hidrógeno y monóxido de carbono (además de nitrógeno,

en el caso de que la reacción trascurra en presencia de aire en lugar de oxígeno puro) y cantidades menores de dióxido de carbono y otros compuestos. La reacción transcurre a temperaturas superiores a 800 ºC, con un rendimiento de un 70 % para grandes producciones industriales [33]. La oxidación parcial produce menor cantidad de hidrógeno por unidad de combustible que el reformado con vapor. No obstante, dado que la oxidación parcial es un proceso exotérmico, se puede prescindir de quemadores externos que mantengan estas temperaturas. Este proceso es generalmente mucho más rápido que el reformado con vapor, por lo que los reactores suelen ser más pequeños.

A diferencia del reformado con vapor de agua, la oxidación parcial se utiliza habitualmente para reformar hidrocarburos más pesados, como gasóleo, diésel, fuelóleo y petróleo pesado. También se utiliza una forma de oxidación parcial para gasificar el carbón, aunque la presencia de azufre y grandes cantidades de ceniza, que deben eliminarse, complica aún más este proceso. Estos procesos no requieren catalizadores y transcurren a temperaturas de 1150 a 1315 ºC y presiones del orden de 60 bar. Los hidrocarburos más ligeros, como el metano, se pueden oxidar parcialmente utilizando catalizadores a 590 ºC [32].

La oxidación parcial de hidrocarburos ofrece ventajas y desventajas en comparación con el reformado con vapor de agua. Las principales desventajas de los reformadores de oxidación parcial son las temperaturas y presiones de operación más altas, así como el menor rendimiento térmico y de producción de hidrógeno. La menor eficiencia térmica se debe principalmente al hecho de que el proceso de oxidación es exotérmico. Esto significa que una parte significativa de la energía del combustible de entrada termina como calor, que no puede ser utilizado por el reactor ni por la pila de combustible. El menor rendimiento se debe al hecho de que no se añade hidrógeno adicional a la reacción en forma de agua. El hidrógeno producido también se diluye con grandes cantidades de nitrógeno si el oxígeno se aporta en forma de aire. El efecto de una mayor dilución de hidrógeno debido a la presencia de nitrógeno aumenta el tamaño del equipo de purificación de reformado suplementario y requiere pilas de combustible más grandes para una potencia de salida determinada.

3. Reformado autotérmico

El reformado autotérmico es un proceso aplicado industrialmente en grandes unidades centralizadas, que se ha trasladado también recientemente a pequeños equipos. El reformado autotérmico aúna la mayor capacidad de operación a diferentes cargas de los reactores de oxidación parcial y la superior eficiencia de los reformadores de vapor mediante la combinación de ambos reactores en una misma unidad [32, 33]. El proceso autotérmico se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.4. Las reacciones para un hidrocarburo genérico son las siguientes:



Figura 3.3: Proceso de oxidación parcial (POX). (Fuente: adaptado a partir de [32]).

$$C_nH_m + n/2\ O_2 \longrightarrow n\ CO + m/2\ H_2 \qquad \Delta H < 0$$
$$C_nH_m + n\ H_2O \longrightarrow n\ CO + (n + m/2)\ H_2 \qquad \Delta H > 0$$

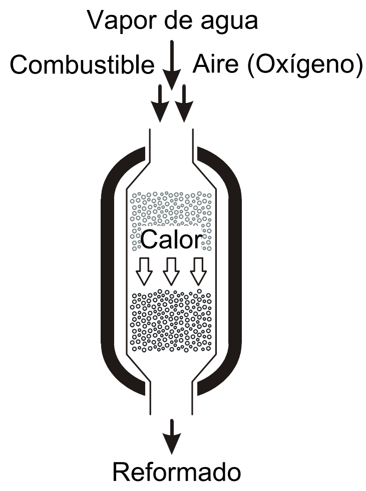
En un reformador autotérmico, los reactivos (combustible, vapor y oxígeno o aire) se introducen en un lecho mixto de catalizador. El calor liberado en la reacción de oxidación se aprovecha para la reacción de reformado por vapor, resultando un balance neto de energía nulo y eliminando la necesidad de una fuente externa de aportación de calor. Este proceso requiere una compleja integración térmica y estrictos controles para garantizar el ajuste tanto de la transferencia de calor como de la temperatura de ambas reacciones. El rendimiento del proceso de reformado autotérmico es similar al de oxidación parcial.

Si bien los reformadores autotérmicos superan algunas de las limitaciones de eficiencia de los reformadores de oxidación parcial, todavía operan con rendimientos inferiores a los de los reformadores con vapor de agua y producen una corriente de hidrógeno diluido. Además, los reformadores autotérmicos son los menos desarrollados de todos los sistemas de reformadores y aún se requieren esfuerzos en ingeniería significativos.

4. **Reformado por descomposición térmica**

Los reformadores de descomposición térmica o «craqueadores catalíticos» utilizan calor para descomponer los combustibles de alimentación, produciendo hidrógeno de alta pureza (> 95 %) y carbono sólido. El proceso de descomposición térmica se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.5. La reacción general de los hidrocarburos genéricos es:

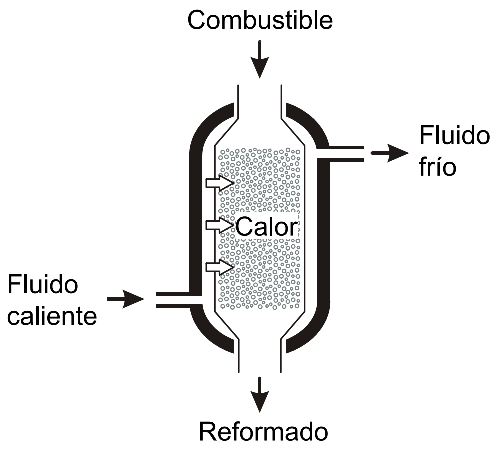
$$C_nH_m \longrightarrow n\ C + m/2\ H_2 \qquad \Delta H > 0$$



$$C_nH_m + (n/2)\ O_2 \Rightarrow n\ CO + (m/2)\ H_2$$
$$C_nH_m + n\ H_2O \Rightarrow n\ CO + (n+m/2)\ H_2$$

Figura 3.4: Proceso de reformado autotérmico. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

Los reformadores de descomposición térmica son muy compactos, con características de arranque rápido y seguimiento de la carga, pero su rendimiento térmico es más bajo que cualquiera de los sistemas de reformado (55–65 %) [32].



$$C_nH_m \Rightarrow n\ C + (m/2)\ H_2$$

Figura 3.5: Proceso de reformado por descomposición térmica. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

El rendimiento térmico de los reformadores de descomposición térmica es tan bajo debido a que gran parte de la energía del combustible de alimentación permanece atrapado en el carbono del producto, en lugar de en otras formas de menor energía como el monóxido de carbono o el dióxido de carbono. el rendimiento mejoraría significativamente si el carbono del producto pudiera quemarse para generar calor, pero esto conduciría

a indeseables niveles de emisión de óxidos nitrosos y aumentaría sustancialmente la complejidad del sistema.

Purificación del reformado

En la reacción de reformado, todo el carbono que contiene el combustible se transforma en monóxido de carbono. Dependiendo de la materia prima, la composición del reformado también puede incluir compuestos de azufre y otros contaminantes. Todos estos compuestos son nocivos para los sistemas de aprovechamiento de hidrógeno, por lo que deben eliminarse o reducirse hasta niveles muy bajos. Por ejemplo, las pilas de combustible alcalinas no admiten más de un 3 % en volumen de monóxido de carbono, mientras que las pilas de combustible poliméricas no toleran concentraciones de monóxido de carbono superiores a 50 ppm [33].

El proceso de purificación del reformado consta de dos etapas: eliminación del monóxido de carbono y extracción del hidrógeno. En la primera etapa, el monóxido de carbono se transforma en dióxido de carbono mediante una reacción de desplazamiento, consiguiéndose aumentar la conversión por medio de la oxidación selectiva y la metanización. En la segunda etapa, se extrae el hidrógeno de la corriente del reformado mediante un proceso de absorción o a través de membranas.

1. **Desplazamiento del monóxido de carbono**

   El monóxido de carbono se encuentra presente en el reformado en una proporción comprendida entre 15 y el 60 %, dependiendo de la composición de la alimentación y del transcurso de la reacción. El gas de salida del reformador, a temperaturas de entre 700 y 1400 ºC se somete a una reacción de desplazamiento, cuya finalidad es lograr la conversión de la mayor parte del monóxido de carbono presente en el gas de síntesis en dióxido de carbono e hidrógeno [33].

   $$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41,17 kJ/mol$$

   Para incrementar la conversión de monóxido de carbono, se utilizan catalizadores y el exceso de vapor de la etapa previa. Un reactor de desplazamiento de una etapa convierte a CO_2 entre el 80 % y el 95 % del CO [33]. La conversión del gas de síntesis a menudo se realiza en dos o más etapas cuando los niveles de monóxido de carbono son altos y se requiere hidrógeno de alta pureza. Puesto que la reacción es exotérmica, se aprovecha el calor liberado para precalentar la alimentación de entrada al reformador, mejorando el rendimiento térmico global del proceso. El gas de reformado puede alcanzar un contenido de entre un 16 y un 20 % de dióxido de carbono, que posteriormente se deberá separar adecuadamente.

2. **Oxidación selectiva**

La oxidación selectiva es otro método alternativo para reducir la cantidad de monóxido de carbono presente en el reformado. Consiste en introducir el reformado en un lecho catalítico, al que también se le inyecta oxígeno puro o aire, facilitando dos reacciones competitivas:

$$CO + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H < 0$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H < 0$$

Para favorecer la primera reacción sobre la segunda, se controla el perfil de temperaturas en el reactor. Temperaturas demasiado elevadas favorecen la producción de agua, mientras que temperaturas demasiado bajas producen su condensación. La oxidación selectiva es el método de purificación más compacto, siendo capaz de reducir la concentración de monóxido de carbono a niveles muy bajos, de 5 a 10 ppm [33]. Su principal inconveniente es la necesidad de complejos sistemas de control, especialmente para mantener bajos los niveles de monóxido de carbono durante los transitorios de carga.

3. Metanización

En la reacción de metanización, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono se combinan con el hidrógeno para producir metano y agua:

$$CO + 3\,H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H < 0$$
$$CO_2 + 4\,H_2 \longrightarrow CH_4 + 2\,H_2O \qquad \Delta H < 0$$

Estas dos reacciones son contrarias a las del reformado del metano, por lo que se invierte el sentido de la producción de hidrógeno realizada previamente. Si este proceso se realiza directamente sobre el flujo del reformado, prácticamente podría consumirse todo el hidrógeno sin obtener producción neta de hidrógeno. No obstante, si se elimina el dióxido de carbono antes de la metanización por cualquier otro medio como por ejemplo la adsorción, el monóxido de carbono puede llegar a reducirse hasta niveles muy bajos con ligeras pérdidas en el rendimiento global de hidrógeno. En el proceso de reformado del metanol, se consigue el beneficio adicional de convertir simultáneamente el metanol no reaccionado en dióxido de carbono, hidrógeno y metano, aumentando el rendimiento de hidrógeno.

4. Adsorción/desorción por cambio de presión

El gas finalmente obtenido, concentrado en hidrógeno y dióxido de carbono, pero con trazas de agua, monóxido de carbono y combustible se hace pasar por un condensador en el que se retira el vapor de agua. La corriente gaseosa se depura mediante un sistema de adsorción/desorción por cambio de presión, con el que se recupera hasta un 85 % del hidrógeno reformado, obteniéndose a la salida hidrógeno con una pureza superior al 99,999 % [33].

Los procesos de adsorción/desorción por cambio de presión se basan en la capacidad que poseen ciertos materiales sólidos para adsorber gases a presión. La cantidad de gas adsorbida en el material adsorbente depende directamente de la presión aplicada, de forma que cuando ésta se reduce, el gas adsorbido se desorbe y se libera. Además de su capacidad para discriminar entre los diferentes gases, los adsorbentes suelen ser materiales porosos con una gran área superficial, como el carbón activo, la alúmina o las ceolitas. Existen muchos tipos de ceolitas disponibles comercialmente, cada una capaz de adsorber selectivamente a gases específicos o conjuntos de gases. La adsorción física se debe a la formación de enlaces débiles de «van der Waals» y fuerzas electrostáticas.

La repetición de ciclos de adsorción/desorción produce un flujo continuo de producto purificado. Concretamente, cada ciclo del proceso de adsorción/desorción por cambio de presión implica cuatro etapas diferenciadas [33]:

Presurización de la alimentación. Se introduce el reformado a alta presión en el lecho de ceolitas.

Producción. Los gases que se presenten separar son absorbidos en por las ceolitas, mientras que el hidrógeno purificado se separa en la parte superior del lecho y se extrae.

Despresurización. Se reduce la presión para expulsar parte de los gases no deseados.

Purgado a baja presión. Una parte del hidrógeno se vuelve a introducir en el reactor con el fin de provocar la desorción y purga de los gases remanentes.

5. **Membranas metálicas de separación**

Las membranas metálicas de separación proporcionan una barrera física a todos los gases de la corriente de reformado excepto al hidrógeno, con la desventaja de una considerable caída de presión. Mediante este método de separación se puede producir hidrógeno con una pureza superior al 99,9999 % [33]. Las instalaciones son compactas, sencillas y fiables, pero de fabricación costosa debido a la utilización frecuente de aleaciones de plata-paladio. Los gases que permanecen retenidos en las membranas metálicas constituyen el denominado «gas de cola», que se circula hacia los quemadores del reformador para proporcionar parte del calor necesario para el proceso.

3.1.2 Gasificación

La gasificación es una reacción de combustión incompleta con defecto de oxígeno en la que se obtiene como producto principal un gas combustible formado por una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano, en proporción variable en función de

la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. Debido a que al proceso de gasificación se pueden alimentar combustibles de origen renovable como la biomasa, las emisiones netas de dióxido de carbono con este método pueden ser bajas, especialmente si se combina con la captura, utilización y almacenamiento del dióxido de carbono a largo plazo. La reacción global es la siguiente:

$$\mathrm{C\ (s) + H_2O\ (g) \longrightarrow 2\ H_2\ (g) + CO_2\ (g)} \qquad \Delta H = +88{,}7\ \mathrm{kJ}$$

que es el resultado de las siguientes reacciones parciales:

$$\mathrm{C\ (s) + H_2O\ (g) \longrightarrow CO\ (g) + H_2\ (g)} \qquad \Delta H = +130\ \mathrm{kJ}$$
$$\mathrm{CO\ (g) + H_2O\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + H_2\ (g)} \qquad \Delta H = -41{,}3\ \mathrm{kJ}$$

El aporte de oxígeno se limita en un rango comprendido entre el 10 y el 50 % del estequiométrico, mientras que la temperatura oscila entre 700 y 1500 ºC [33]. El tipo de agente gasificante determina la composición del producto de la reacción:

- Si la gasificación se realiza con aire como agente gasificante, se obtiene un gas pobre denominado gas de gasógeno, que en caso de proceder de la gasificación de carbón contiene un 25–30 % de monóxido de carbono, 65–70 % de nitrógeno y cantidades menores de oxígeno y dióxido de carbono. Para la producción de hidrógeno sería absolutamente necesaria la incorporación de una etapa de desplazamiento.

- Utilizando oxígeno y vapor de agua, se obtiene gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno), que puede utilizarse para la producción de combustibles líquidos como el metanol o la gasolina. Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno, resultan más convenientes los procesos de gasificación con oxígeno y vapor de agua, ya sean a partir de carbón o de biomasa.

La gasificación es una reacción exotérmica, en la que el calor requerido procede esencialmente de la oxidación parcial del combustible de alimentación. Para mejorar el rendimiento del proceso, es frecuente la utilización de calderas de recuperación de calor a la salida del gasificador.

La temperatura y composición del producto gaseoso dependen de la cantidad de agente gasificante, así como del diseño del reactor. Existen tres tipos de gasificadores:

- Gasificadores de lecho fijo. Se trata de la tecnología más madura. Producen un gas a baja temperatura (425 ºC a 650 ºC) que contiene productos volátiles como metano y etano, además de una corriente líquida de hidrocarburos que contiene nafta, alquitrán, aceites pesados y fenoles.

- Gasificadores de lecho de arrastre. Producen un gas a alta temperatura (> 1260 ºC), compuesto casi en su totalidad por hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, que prácticamente elimina los productos líquidos de la corriente de salida.
- Gasificadores de lecho fluido. Producen un gas con temperatura y composición intermedia entre los otros dos tipos de reactores (925 ºC a 1040 ºC).

En los gasificadores generalmente se producen contaminantes que deben ser eliminados antes de pasar a las siguientes etapas. Entre estos contaminantes se incluyen el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el sulfuro de carbonilo (COS), el amoniaco (NH_3) y el cianuro de hidrógeno (HCN), además de partículas y alquitranes, aceites y fenoles [33]. Los niveles de contaminantes dependen de la composición del combustible de alimentación, del tipo de gasificador y del agente gasificante empleado. En la Tabla 3.2 se recogen de forma resumida los procesos de limpieza del gas de síntesis más habituales en función del tipo de contaminante.

Cuadro 3.2: Procesos de limpieza de los gases a la salida del gasificador. (Fuente: adaptado a partir de [33]).

Contaminante	Proceso
Partículas	Ciclones y filtros cerámicos
H_2S	Lechos fijos, móviles y fluidos
NH_3	Oxidación selectiva catalítica y no catalítica Descomposición selectiva
NO_X	Reducción catalítica selectiva Reducción no catalítica selectiva
HCl	Inyección seca de sorbente Sistemas de absorción
Otros contaminantes	Control de temperaturas Sistemas de absorción

Tras la eliminación de las impurezas, el monóxido de carbono se hace reaccionar con vapor de agua a través de una reacción típica de desplazamiento de monóxido de carbono para producir dióxido de carbono e hidrógeno adicional. En la posterior etapa, se separa el hidrógeno del dióxido de carbono, que puede ser capturado para evitar su emisión a la atmósfera. Las técnicas de purificación del hidrógeno disponibles son las mismas que las descritas para el reformado.

Los desafíos clave para la producción de hidrógeno a un coste competitivo mediante el proceso de gasificación suponen reducir las inversiones tanto de capital como de operación y mantenimiento, incluyendo los costes asociados a los combustibles de alimentación al proceso. En este sentido, cabe destacar que se están dedicando esfuerzos al aprovechamiento y

valorización del potencial de la biomasa como combustible renovable de alimentación para la producción de hidrógeno mediante la tecnología de gasificación [32].

3.2 Procesos electrolíticos

El hidrógeno producido mediante electrólisis es una alternativa sostenible para el almacenamiento de energía eléctrica en forma de gas combustible para su posterior utilización en pilas de combustible, motores de combustión interna o turbinas de gas, entre múltiples aplicaciones. No obstante, si la electricidad consumida en la producción de hidrógeno procede de combustibles fósiles a través de procesos termoeléctricos convencionales, las emisiones contaminantes se trasladan aguas arriba. Por otro lado, desde la perspectiva del ahorro de energía, toda transformación energética conlleva pérdidas, por lo que siempre será más eficiente utilizar directamente la energía de los combustibles fósiles para producir electricidad que para electrolizar el agua. Además, la producción de electricidad a partir de combustibles fósiles para consumirla posteriormente en la electrólisis del agua es de tres a cinco veces más costosa que la producción directa de hidrógeno a partir del reformado de dicho combustible [33]. Sin embargo, la electrólisis se presenta como la opción más sostenible para el almacenamiento químico de energía eléctrica en forma de hidrógeno de alta pureza, ya que se trata de un proceso que no precisa depender de los combustibles fósiles y es aplicable tanto a pequeña como a gran escala.

El proceso de electrólisis es similar al proceso de carga de una batería, que también almacena energía eléctrica. El hidrógeno y las baterías son competidores como medios de almacenamiento. A favor del hidrógeno está su densidad de energía entre 3 y 10 veces superior a la de las baterías electroquímicas más avanzadas, aunque los sistemas de almacenamiento basados en hidrógeno suelen ser más complejos que las baterías electroquímicas [33].

3.2.1 Principios generales de operación

La electrólisis consiste en la descomposición de una sustancia en disolución mediante el paso de una corriente eléctrica. En el caso de las moléculas de agua, se separan en sus dos constituyentes elementales: hidrógeno y oxígeno. Los equipos en los que se produce este proceso se denominan electrolizadores. Un electrolizador está formado por un grupo de celdas, cada una de las cuales provista de un electrodo negativo o cátodo y un electrodo positivo o ánodo.

Como se muestra en la Figura 3.6, los electrodos están sumergidos en una disolución acuosa conductora denominada electrolito, formada por iones de hidrógeno o hidroxilo, habitualmente en forma de hidróxido de potasio alcalino (KOH). El electrolito permite el movimiento de iones de la disolución desde un electrodo hacia otro, pero impide el paso de electrones por medio de un separador dieléctrico.

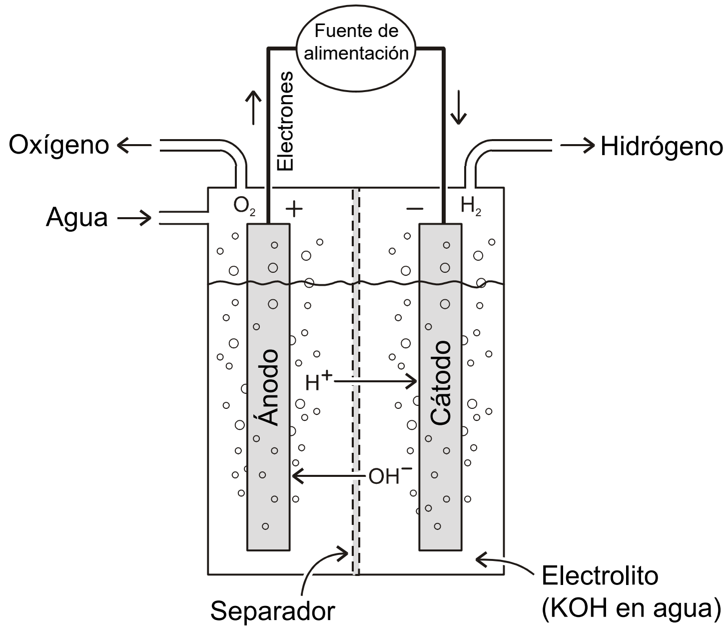


Figura 3.6: Esquema de una celda electrolítica. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

Los electrodos se polarizan utilizando corriente continua, por lo que los iones disueltos en el electrolito se dirigen hacia el electrodo de carga opuesta, donde experimentan una reacción electroquímica. Puesto que la conductividad eléctrica del agua es relativamente baja, para su electrólisis se utilizan disoluciones acuosas de hidróxidos o cloruros de sodio y potasio, ácido clorhídrico, etc., que liberan iones H^+ y OH^-. Los aniones OH^- se dirigen hacia el ánodo, donde ceden sus electrones por medio de la siguiente semirreacción de oxidación:

$$2\,OH^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^-$$

Al contrario, los cationes H^+ se mueven hacia el cátodo, donde captan electrones de acuerdo con la siguiente semirreacción de reducción:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$$

Como resultado de ambas semirreacciones, en el cátodo se produce hidrógeno molecular en estado gaseoso, mientras que en el ánodo se obtiene oxígeno, siendo la reacción global:

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

Dependiendo del electrolito y del material de los electrodos, estas reacciones también pueden dar lugar a la formación de otros productos. Si en la disolución sometida a electrólisis coexisten distintas especies químicas, se reducirán y oxidarán en un orden dependiente de su potencial redox y de la cinética de los procesos redox en los electrodos.

El material del ánodo suele ser níquel o cobre recubierto con óxidos de manganeso, tungsteno o rutenio. Estos metales favorecen la rápida combinación del oxígeno atómico para dar

lugar a la formación de oxígeno molecular en su superficie. El cátodo es habitualmente de níquel, recubierto con cantidades menores de platino como catalizador para aumentar la velocidad de producción de hidrógeno. En ausencia de catalizador, el hidrógeno atómico se acumularía en la superficie del electrodo, bloqueando el flujo de corriente. En ocasiones, se utiliza un separador de gas o diafragma, que permite el paso de iones, para evitar que el hidrógeno y oxígeno formados se mezclen y vuelvan a reaccionar. El material del separador es un tipo de asbesto que tiende a descomponerse por encima de 80 ºC [32, 33].

La cantidad de hidrógeno que se produce en los electrolizadores está directamente relacionada con la densidad de corriente eléctrica, que se define como la cantidad de corriente dividida por el área de electrodo. En general, cuanto mayor sea la densidad de corriente, mayor será la tensión de alimentación requerida y el coste energético por unidad de masa de hidrógeno producido. Sin embargo, tensiones más altas reducen el tamaño y coste de capital total del electrolizador. Los electrolizadores de última generación son fiables, tienen rendimientos energéticos de un 65–80 % y operan a densidades de corriente de aproximadamente 2000 A/m^2 [33].

Las leyes de Faraday establecen la relación entre la cantidad de electricidad que atraviesa una celda electrolítica y la cantidad de productos liberados en los electrodos. En la ec. 3.1 se muestra que las masas m de las sustancias depositadas o liberadas en cada electrodo son proporcionales a la cantidad de electricidad suministrada q, definida como el producto de la intensidad de corriente I por el tiempo t durante el que circula:

$$m = k \cdot q = k \cdot I \cdot t \tag{3.1}$$

Las masas de las diferentes sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad suministrada son directamente proporcionales a los pesos equivalentes de las mismas. La cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente de cualquier sustancia recibe el nombre de constante de Faraday (F = 96.485,332 $A{\cdot}s{\cdot}mol^{-1}$), que se corresponde con un mol de electrones ($6{,}022 \times 10^{23}$ electrones).

Cuanto mayor sea la densidad de corriente en la celda electrolítica, mayor será la tensión necesaria y el coste energético por kilogramo de hidrógeno producido. En cambio, cuanto mayor sea la tensión aplicada, menor podrá ser el tamaño total del electrolizador, reduciéndose el coste del equipo.

La electrólisis es el proceso inverso al que sucede en una pila de combustible. En la electrólisis se añade energía eléctrica a una sustancia con bajo nivel energético como el agua, liberándose dos gases de mayor contenido energético: hidrógeno y oxígeno. En una pila de combustible, son estos mismos dos gases los que reaccionan y se combinan para formar agua,

producido energía eléctrica. En ambos procesos se libera calor, lo que suponen pérdidas de energía. La Figura 3.7 muestra el balance de energía de la electrólisis del agua.

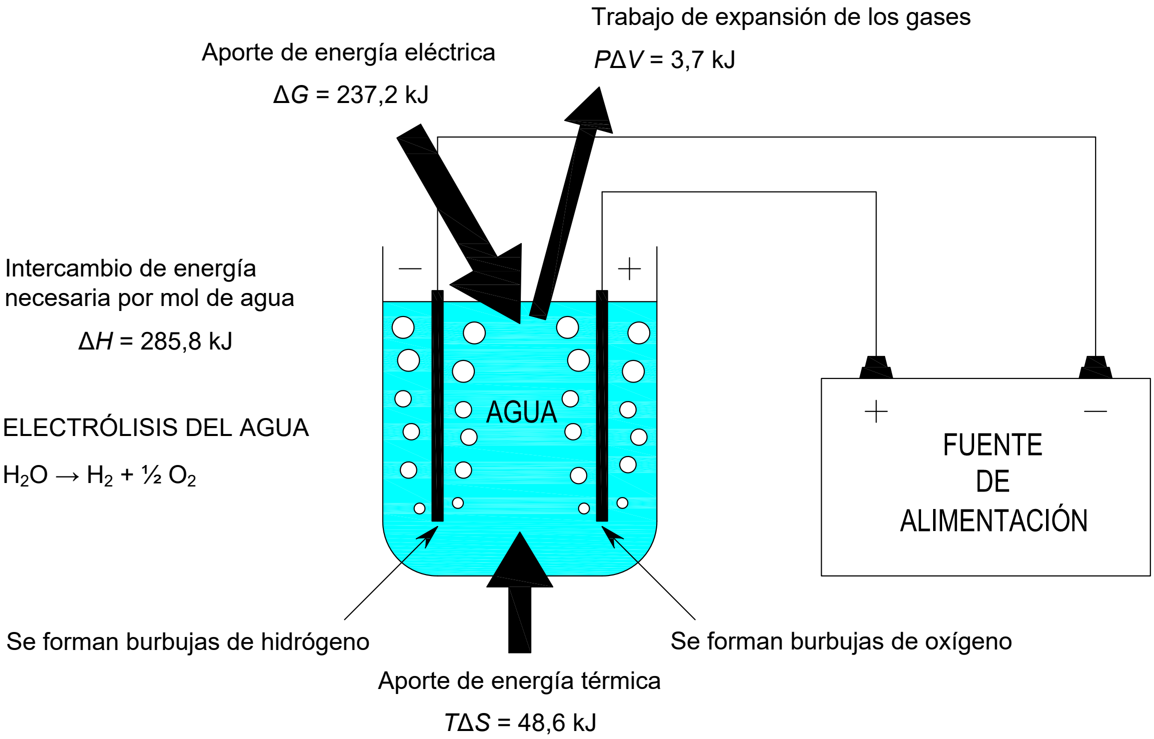


Figura 3.7: Balance de energía de la electrólisis del agua. (Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

La variación de la entalpía ΔH representa la energía necesaria para que se produzca la electrólisis. Parte de esta energía (equivalente a la energía libre de Gibbs, ΔG) se aporta en forma de energía eléctrica, mientras que otra parte procede del ambiente en forma de energía térmica o calor ($T\Delta S$, siendo T la temperatura y ΔS el incremento de entropía):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \tag{3.2}$$

Dependiendo del valor de la energía libre de Gibbs, en condiciones ideales y estándar (proceso reversible sin pérdidas y a presión y temperatura de 1 bar y 25 ºC, respectivamente), es posible producir un mol de hidrógeno a partir de un mol de agua con un aporte de energía eléctrica igual a 237,2 kJ [33]. Si se modifican las condiciones de temperatura y presión, varía la cantidad de energía eléctrica y térmica necesarias para se produzca la reacción.

La tensión necesaria para descomponer la molécula de agua o potencial reversible ($V_{\Delta G}$) está relacionado con la energía libre de Gibbs ΔG de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V_{\Delta G} = \frac{\Delta G}{nF} \tag{3.3}$$

donde F es la constante de Faraday y n es el número de electrones intercambiados en la reacción electrolítica. Para la reacción de electrólisis de un mol de agua en condiciones estándar (1 bar, 25 ºC), el potencial reversible es igual a 1,23 V [32, 33], que supone la tensión mínima requerida para descomponer el agua. Con esta tensión en condiciones estándar, la reacción de descomposición del agua requiere un aporte externo de energía térmica para continuar.

La operación de la celda electrolítica requiere el aporte de una cantidad de energía igual a la suma de la energía libre de Gibbs ΔG y la energía térmica a través del término ΔT. Si ambas cantidades de energía se suministran mediante energía eléctrica, el potencial en condiciones estándar se incrementa con el denominado potencial térmico (V_Q):

$$V_Q = \frac{T\Delta S}{nF} \tag{3.4}$$

El potencial termoneutro es el mínimo potencial necesario para que toda la energía demandada por la reacción se aplique de forma eléctrica, cuyo valor de 1,48 V se determina como la suma del potencial reversible y el potencial térmico. Por tanto, para descomponer agua a 25 ºC se requiere como mínimo aplicar una diferencia de potencial a los electrodos de 1,23 V combinada con aportación de calor, mientras que a la misma temperatura de 25 ºC con una diferencia de potencial de 1,48 V no se precisa aporte de calor. Si se utilizan tensiones superiores a este último valor, se liberará calor durante la descomposición electrolítica del agua [33].

En la práctica, la tensión que se aplica entre los electrodos en una celda electrolítica es superior al valor teórico de 1,48 V, debido a la irreversibilidad de la reacción en los electrodos, al efecto de la temperatura y la presión en condiciones diferentes a las estándar y a otros factores relacionados con el diseño de la propia celda.

La producción de hidrógeno por electrólisis a baja temperatura supone un consumo energético muy elevado, del orden de la energía contenida en el propio hidrógeno; mientras que la electrólisis a alta temperatura demanda tensones menores y un aporte externo de calor. Puesto que la energía térmica es generalmente más barata que la eléctrica y puede recircularse en el mismo proceso, es preferible que la reacción electrolítica transcurra a mayores temperaturas.

La Figura 3.8 muestra la relación entre el potencial de la celda del electrolizador y la temperatura de funcionamiento [35]. El plano de potencial-temperatura de la celda está dividido en tres zonas por la llamada línea de potencial de equilibrio y la línea de potencial termoneutro. El potencial de equilibrio es la tensión mínima teórica requerida para disociar el agua por electrólisis, por debajo de la cual la electrólisis del agua no puede continuar. El potencial de equilibrio

disminuye con el aumento de temperatura. El potencial termoneutro es la tensión mínima real que debe aplicarse a la celda de electrólisis, por debajo de la cual la electrólisis es endotérmica y por encima de la cual, exotérmica. El potencial termoneutro incluye naturalmente los sobrepotenciales de los electrodos, que dependen solo débilmente de la temperatura. Por lo tanto, el potencial termoneutro solo presenta un ligero aumento con la temperatura. Si la electrólisis del agua tiene lugar en el área sombreada de la Figura 3.8, la reacción será endotérmica.

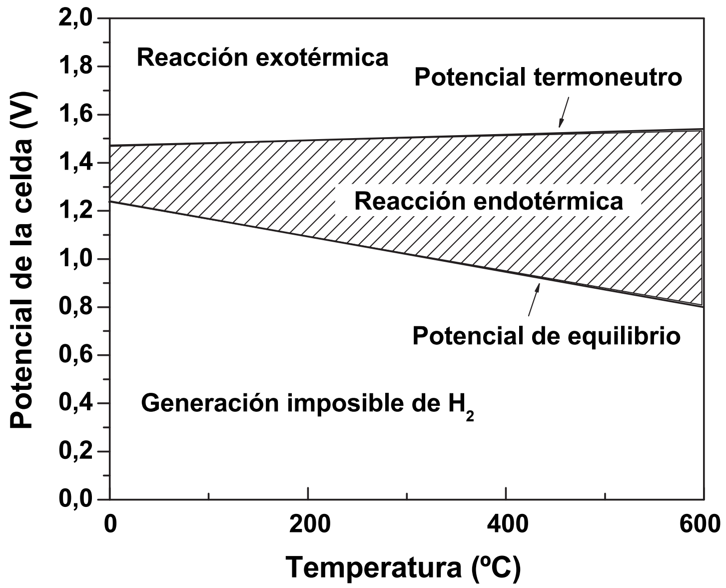


Figura 3.8: Potencial de celda para la producción electrolítica de hidrógeno en función de la temperatura.
(Fuente: adaptado a partir de [35]).

Además de la temperatura, la presión de trabajo también presenta una influencia significativa sobre la diferencia de potencia que se debe suministrar a la celda electrolítica. La variación del potencial electroquímico (ΔE_P) con la presión se determina a través de la ecuación de Nernst, que particularizando para el agua a 25 ºC:

$$\Delta E_P = \Delta E^0_{P=P_0} + 0{,}0198 \ln \frac{P}{P_0} \quad (3.5)$$

siendo ΔE^0 el potencial electroquímico a la presión en condiciones estándar, P_0 = 1 bar. No obstante, un aumento en la presión de trabajo supone poca influencia en el proceso de la electrólisis (por ejemplo, aumentar la presión desde la atmosférica hasta 1 bar implicaría un incremento del potencial de tan sólo 0,0434 V) [33]. Trabajar a mayores presiones presenta ciertas ventajas sobre otros aspectos del proceso electrolítico, pues el hidrógeno producido podría no precisar una posterior etapa de compresión para su almacenamiento.

La tensión que se requiere aplicar en una celda electrolítica aumenta con la densidad de corriente como consecuencia de la aparición de sobretensiones. Este aumento de la caída de tensión necesaria para operar una celda electrolítica se describe a través del rendimiento de la celda de acuerdo con la ec. 3.6 como la relación entre la tensión necesaria teóricamente y la tensión real aplicada [33].

$$\eta = \frac{V_{\text{equilibrio}} + \frac{T\Delta S}{nF}}{V_{\text{real}}} \tag{3.6}$$

Existen varias formas de expresar el rendimiento de la electrólisis, aunque en el sentido electroquímico, el rendimiento energético de una celda electrolítica se suele definir de acuerdo con la ec. 3.7 [35].

$$\eta_{\text{electrólisis}} = \frac{V_{\text{ánodo}} - V_{\text{cátodo}}}{V_{\text{celda}}} \tag{3.7}$$

Se definen además otros dos rendimientos, de acuerdo con las ecs. 3.8 y 3.9, a través de las variaciones de energía libre de Gibbs y de entalpía de la reacción de descomposición del agua, conocidos como rendimiento farádico ($\eta_{\text{farádico}}$) y rendimiento térmico ($\eta_{\text{térmico}}$), respectivamente [35].

$$\eta_{\text{farádico}} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{Pérdidas}} = \frac{V_{\Delta G}}{V_{\text{celda}}} = \frac{1{,}23\ \text{V}}{V_{\text{celda}}} \quad (25\ ºC) \tag{3.8}$$

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{\Delta H}{\Delta G + \text{Pérdidas}} = \frac{V_{\Delta H}}{V_{\text{celda}}} = \frac{1{,}48\ \text{V}}{V_{\text{celda}}} \quad (25\ ºC) \tag{3.9}$$

donde V_{celda} es el potencial de la celda. $V_{\Delta G}$ y $V_{\Delta H}$ son los potenciales de equilibrio y termoneutro, respectivamente.

El significado físico de la ec. 3.8 es la fracción de la energía teórica necesaria para descomponer las moléculas de agua con respecto al potencial real de la celda y es una medida del rendimiento de la celda estrictamente desde el punto de vista del potencial de la celda. En cambio, la ec. 3.9 indica que se requiere un potencial de celda adicional, por encima del potencial reversible, para mantener el equilibrio térmico, de forma que la energía real aplicada con respecto al potencial real de la celda define el rendimiento térmico [35]. Es posible que el rendimiento térmico de una celda electrolítica de agua pueda exceder el 100 %, ya que el sistema puede absorber calor del ambiente si opera en modo endotérmico (área sombreada de la Figura 3.8).

La energía libre de Gibbs y la entalpía de la reacción también son función de la temperatura, como se observa en la Figura 3.8. Las ecs. 3.8 y 3.9 proporcionan los rendimientos a 25 ºC.

Los valores de rendimiento farádico son siempre inferiores a la unidad, debido a las pérdidas; mientras que el rendimiento térmico puede ser superior a la unidad siempre que la electrólisis del agua opere a una tensión más baja que el potencial termoneutro. Este fenómeno se debe a que el calor se absorbe del medio ambiente. Cuando el denominador de la ec. 3.9 es 1,48 V, la electrólisis opera con un rendimiento del 100 %, de tal forma que no se absorberá ni se liberará calor al medio ambiente [35].

Otra alternativa más para comparar y evaluar el rendimiento de un sistema de electrólisis de agua es considerar la producción de hidrógeno frente a la energía eléctrica total aplicada al sistema, tanto en términos de producción de hidrógeno como de energía contenida en términos del producto del hidrógeno producido por su poder calorífico inferior, como se muestra en la ec. 3.10.

$$\eta_{\text{producción}} = \frac{\Delta E_{H_2}}{\Delta E_{\text{eléctrica}}} = \frac{m_{H_2} \cdot \text{PCI}_{H_2}}{V \cdot I \cdot t} \tag{3.10}$$

donde V es el potencial de la celda, I es la corriente y t representa el tiempo de operación. mH_2 es la masa de hidrógeno producido durante el tiempo t. El rendimiento de producción instantáneo se puede determinar de acuerdo con la ec. 3.11, que contempla la relación entre la velocidad de producción del hidrógeno por su poder calorífico inferior frente la potencia eléctrica suministrada.

$$\eta_{\text{producción}} = \frac{\Delta P_{H_2}}{\Delta P_{\text{eléctrica}}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot \text{PCI}_{H_2}}{V \cdot I} \tag{3.11}$$

donde $\dot{m}$ es el flujo másico de hidrógeno que se produce en la celda electrolítica. El significado físico de la ec. 3.11 es la velocidad de producción de hidrógeno por unidad de potencia eléctrica suministrada. Se trata de una forma de comparar directamente la capacidad de producción de hidrógeno de diferentes celdas electrolíticas [35].

Una expresión alternativa del rendimiento energético consiste en restar las pérdidas de energía a la energía total disponible a la entrada, como se muestra en la ec. 3.12.

$$\eta_{\text{neto}} = 1 - \frac{E_{\text{pérdidas}}}{E_{\text{entrada}}} \tag{3.12}$$

donde $E_{\text{pérdidas}}$ se puede expresar en términos de una serie de resistencias, que provocan las respectivas pérdidas de energía según la ec. 3.13.

$$E_{\text{pérdidas}} = \sum_i E_i = E_{\text{circuito}} + E_{\text{ánodo}} + E_{\text{cátodo}} + E_{\text{burbujas}} + E_{\text{iones}} + E_{\text{membrana}} \tag{3.13}$$

3.2.2 Tipos de electrolizadores

Los actuales electrolizadores operan en un amplio rango de potencias e incluso a cargas parciales, siendo potencialmente aptos para aprovechar los excedentes de electricidad y, junto con las pilas de combustible, ajustar mejor la disponibilidad de recursos a la operación del sistema eléctrico y a las necesidades del mercado.

Las celdas electrolíticas se suelen agrupar en serie con el fin de elevar la tensión de trabajo formando una pila electrolítica. Además de las uniones electrodo-electrolito, las pilas cuentan con placas bipolares que actúan como distribuidores de gases de la pila y colectores de corriente. La pila electrolítica se completa con varias barras de ajuste y dos placas finales que actúan como estructura de soporte.

La pila electrolítica es el núcleo en el que transcurren las reacciones electroquímicas, pero los electrolizadores incluyen además otros elementos como sistemas de control de potencia, sistemas de control de flujo de reactivos y productos y sistemas de seguridad.

El rendimiento de los electrolizadores está determinado por la cantidad de energía que se requiere suministrar por cada unidad de volumen de hidrógeno producido. Las unidades que se suelen utilizar son los kWh/Nm^3 o kWh/kg de hidrógeno. El máximo rendimiento que podrá alcanzar un electrolizador será entonces el correspondiente al contenido energético del hidrógeno: 3,45 kWh/Nm^3 (39 kWh/kg) sobre el poder calorífico superior y 3 kWh/Nm^3 (33 kWh/kg) sobre el poder calorífico inferior [33].

Los electrolizadores se suelen clasificar atendiendo al tipo de electrolito utilizado, que a su vez determina la temperatura de operación, de forma que esencialmente existen los siguientes tipos de electrolizadores en orden creciente de temperatura de operación:

- Electrolizadores de membrana de intercambio de protones (*Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cell* — PEMEC) o de membrana polimérica (*Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzer Cell* — PEMEC).
- Electrolizadores alcalinos (*Alkaline Electrolyzer Cell* — AEC).
- Electrolizadores de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolyzer Cell* — SOEC).

Los electrolizadores que funcionan a temperaturas inferiores a 150 ºC se denominan electrolizadores de baja temperatura y los electrolizadores que operan a temperaturas en el rango de 700–1000 ºC se denominan electrolizadores de alta temperatura [33].

La electrólisis a baja temperatura se utiliza para la producción de pequeñas cantidades de hidrógeno, siendo adecuada para su integración con las energías renovables más desarrolladas como la eólica. Los electrolizadores de baja temperatura más destacados son los de membrana de intercambio de protones (PEMEC) y los alcalinos (AEC).

Como ya se ha mencionado anteriormente, la electrólisis a alta temperatura presenta como principal ventaja la posibilidad de operar a tensiones más bajas, además de un mayor rendimiento de la reacción de electrólisis con temperaturas de operación crecientes. No obstante, para la electrólisis a alta temperatura se requiere disponer de vapor de agua y de una fuente térmica de elevada temperatura, como la energía solar térmica de concentración o la energía nuclear. A esta categoría de electrolizadores a alta temperatura pertenecen los electrolizadores de óxido sólido (SOEC).

Electrolizadores alcalinos

Los electrolizadores alcalinos (AEC) se han estado comercializando desde hace alrededor de un siglo y son los más extendidos [36]. Sus celdas se componen de los dos electrodos, un separador microporoso y un electrolito consistente en en una disolución acuosa de un 25–30 % de hidróxido de potasio (KOH) o de sodio (NaOH) [33,37]. Generalmente, se prefiere el hidróxido de potasio en comparación con el hidróxido de sodio (NaOH), ya que es más conductor [37]. El cátodo suele ser del níquel recubierto con catalizador, frecuentemente de platino. El ánodo habitualmente es de níquel o cobre revestido con óxido metálico de manganeso, tungsteno o rutenio.

El agua se introduce en el cátodo de la celda alcalina, donde se descompone en H_2 y OH^-. El ión OH^- viaja a través del electrolito hasta el ánodo, donde se forma O_2. El hidrógeno permanece en la disolución alcalina y debe separarse fuera del electrolizador. Las semirreacciones que transcurren en los electrodos de un electrolizador alcalino son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Ánodo:} \quad & 2\,OH^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \\ \text{Cátodo:} \quad & 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^- \end{aligned}$$

Los electrolizadores alcalinos comerciales operan a temperaturas comprendidas entre 100 y 150 ºC [32]. La densidad de corriente típica es de 100–300 mA/cm^2 y se alcanzan rendimientos de un 50–60 % sobre el PCI del hidrógeno [33]. Las presiones operativas de esta tecnología habitualmente están comprendidas entre 3 bar y 15 bar [36, 37]. Durante la reacción de electrólisis no se consume electrolito, aunque el electrolizador tiene que rellenarse debido a otras pérdidas del sistema como durante la extracción del hidrógeno.

Los electrolizadores alcalinos presentan un rango de operación a carga parcial reducido y una respuesta lenta ante operaciones dinámicas, lo que limita su penetración en mercados de gran potencial como el eólico [37]. Esta lenta respuesta se debe al electrolito líquido utilizado, que ralentiza el movimiento de los iones hidróxido desde el cátodo al ánodo, por lo que los electrolizadores alcalinos no pueden absorber la energía durante las interrupciones rápidas e intermitentes de energía. Los principales desafíos que presentan los electrolizadores alcalinos

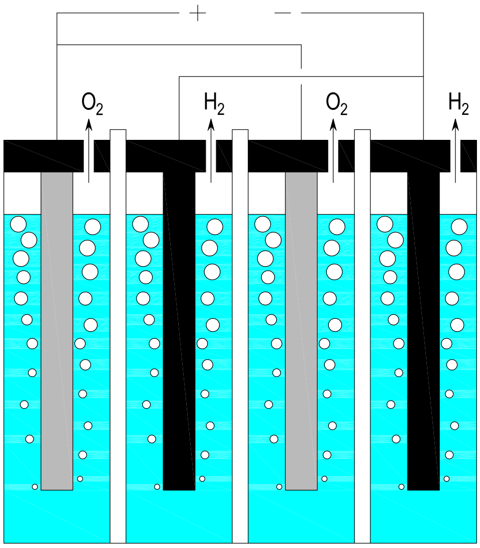


Figura 3.9: Esquema de un electrolizador alcalino convencional de dos celdas.
(Fuente: elaboración propia a partir de [34]).

residen en mejorar las densidades de corriente, extender el rango de operación a carga parcial y hacerlos más compactos.

Electrolizadores de membrana polimérica

La tecnología de electrolizadores con membrana de intercambio de protones (PEMEC) es relativamente reciente, siendo su principal característica la capacidad conductora de iones del electrolito, que constituye un medio ácido para la conducción de protones (H^+) desde el ánodo hasta el cátodo. El electrolito es una membrana polimérica sólida, normalmente basada en ácidos sulfónicos perfluorados, que funciona como separador de los electrodos además de como electrolito. Estos polímeros son conductores de cationes, pero impermeables a electrones y gases [33].

Los electrodos suelen ser de carbono o grafito, recubiertos por catalizadores de platino con iridio, rutenio o rodio. El agua se introduce en el ánodo, donde se separa en protones y oxígeno. Los protones atraviesan la membrana hacia el cátodo, donde se combinan con los electrones del circuito externo para formar hidrógeno gaseoso. El oxígeno que no ha reaccionado permanece en el agua, sin necesidad de unidad de separación. Las semirreacciones que transcurren en los electrodos de un electrolizador de membrana polimérica son las siguientes:

$$\begin{aligned} &\text{Ánodo:} \quad H_2O \longrightarrow \tfrac{1}{2}\, O_2 + 2\, H^+ + 2\, e^- \\ &\text{Cátodo:} \quad 2\, H^+ + 2\, e^- \longrightarrow H_2 \end{aligned}$$

Los electrolizadores de membrana polimérica operan habitualmente a temperaturas comprendidas entre 70 y 90 ºC y presentan bajas resistencias iónicas, pudiéndose alcanzar densidades de corriente superiores a 2000 mA/cm^2, con rendimientos en el rango de 55–70 %

[32, 33, 38]. Además pueden someterse a presiones diferenciales, permitiendo una mayor presión y pureza del hidrógeno producido. También presentan la posibilidad operar en regímenes de alimentación de hasta tan sólo un 5 % de su capacidad nominal, lo que supone una gran ventaja para su aplicación con fuentes de energía renovables no gestionables. No obstante, sus principales desventajas residen en la utilización de metales nobles costosos como el platino y en su menor madurez frente a otros tipos de electrolizadores.

En comparación con la electrolizadores alcalinos, los electrolizadores de membrana polimérica presentan mayor densidad de potencia y rendimiento, un rango de funcionamiento más amplio a carga parcial, un diseño más compacto, la posibilidad de operación a alta presión y tiempos de respuesta dinámica más rápidos. Los electrolizadores de membrana polimérica producen hidrógeno a una presión más alta (alrededor de 30 bar) que los electrolizadores alcalinos, que producen hidrógeno a presión atmosférica (hasta 15 bar) [36]. No obstante, se precisan más mejoras para que los electrolizadores de membrana polimérica puedan competir con los electrolizadores alcalinos en términos de caudal de hidrógeno, consumo de energía específico y tamaño del sistema [37].

Electrolizadores de óxido sólido

Los electrolizadores de óxido sólido (SOEC) constituyen una tecnología de electrolizadores a alta temperatura que, aprovechando esta ventaja termodinámica, consumen menos energía eléctrica, aunque más energía térmica. Por ello, se trata de una tecnología destinada a aplicaciones con acceso asequible a fuentes de energía térmica de alta temperatura.

Los electrolizadores de óxido sólido utilizan como electrolito un material cerámico sólido que, a pesar de su mayor coste, evita los problemas de corrosión que sufren los otros dos catalizadores, que además se agravan con temperaturas más altas. Los electrolitos son óxidos metálicos no porosos de circonio e itrio conductores de iones de oxígeno a 700–1000 ºC [32, 33].

Los materiales de los electrodos son generalmente níquel o platino en el cátodo y níquel mezclado con óxidos metálicos en el ánodo, de forma similar a los electrolizadores alcalinos. La diferencia es que los reactivos y los productos están todos en fase gaseosa. El vapor de agua entra por el lado del cátodo y por el lado del ánodo sale oxígeno puro. Por el lado del ánodo, sale una mezcla de vapor e hidrógeno, generalmente del orden de un 90 % en hidrógeno. El agua se separa al enfriar los gases de salida [20].

Los electrolizadores de óxido sólido operan de forma similar a los electrolizadores alcalinos, pues el oxígeno viaja a través del electrolito mientras que el hidrógeno permanece en la corriente sin reaccionar. No obstante, los electrolizadores de óxido sólido generan hidrógeno de una manera ligeramente diferente, utilizando como electrolito un material cerámico sólido

que conduce selectivamente iones de oxígeno cargados negativamente (O^{2-}) a temperaturas elevadas. El agua en el cátodo se combina con electrones del circuito externo para formar hidrógeno gaseoso e iones de oxígeno cargados negativamente. Los iones de oxígeno pasan a través de la membrana de cerámica sólida y reaccionan en el ánodo para formar oxígeno y generar electrones para el circuito externo [32]. Las semirreacciones que transcurren en los electrodos de un electrolizador de óxido sólido son las siguientes:

$$\text{Ánodo:} \quad O^{2-} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + O^{2-}$$

Al evaluar el rendimiento energético de la electrólisis del agua, habitualmente se define como el trabajo eléctrico invertido en el proceso en relación con el trabajo disponible en el hidrógeno posteriormente. Si se aplica a los electrolizadores de óxido sólido, en teoría se podrían llegar a conseguir rendimientos energéticos superiores al 100 % [20]. Esto está relacionado con la termodinámica del proceso y no sucede así cuando se tiene en cuenta la entrada de calor además de la entrada de trabajo eléctrico. En los electrolizadores de óxido sólido de alta temperatura, el rendimiento depende de la temperatura y de la fuente de calor. Si se determina el rendimiento únicamente en función del consumo eléctrico, esta tecnología permite alcanzar valores del 85–90 % [33]. Si se incorpora el consumo térmico, el rendimiento cae notablemente. Además de utilizar la combustión convencional o la energía nuclear como fuentes de alta temperatura, la energía solar térmica de concentración puede proporcionar mayores rendimientos.

Los electrolizadores de óxido sólido pueden operar en tres modos diferentes: exotérmico, endotérmico y termoneutro [20]. En el modo exotérmico, la temperatura de la celda aumenta durante el funcionamiento debido a la acumulación de calor, y este calor se utiliza para el precalentamiento del gas de entrada. Por tanto, no se precisa una fuente de calor externa y el consumo de energía eléctrica aumenta. En el modo de operación endotérmico, se produce un incremento del consumo de energía térmica y una reducción del consumo de energía eléctrica y de la producción de hidrógeno, porque la densidad de corriente promedio también disminuye. El tercer modo es el termoneutro, en el que el calor generado por pérdidas irreversibles es igual al calor requerido para la reacción de electrólisis del agua. Como existen algunas pérdidas, se requiere una fuente de calor externa.

Otros tipos de electrolizadores

Como ya se ha comentado, el aumento de la temperatura de electrólisis reduce significativamente los sobrepotenciales de transferencia de carga y, hasta cierto punto, los elimina por completo. En este sentido, la electrólisis a alta temperatura es muy interesante. Al mismo tiempo, también se pretende evitar subir demasiado la temperatura debido a los problemas

de degradación térmica de los materiales que constituyen los electrolizadores. Existen otras dos tecnologías restantes en este régimen de temperatura (entre 100 y 500 ºC), denominadas electrolizadores de membranas conduras de protones a alta temperatura (High-Temperature Proton-Conducting Electrolyzer Cell — HTPC) y electrolizadores de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Electrolyzer Cell — MCEC) [20]. Sin embargo, estas dos tecnologías aún no están disponibles comercialmente y solo se discutirán brevemente.

Los sistemas HTPC operan en el rango de 200 a 500 ºC [20]. Se inyecta vapor en el lado del ánodo y sale oxígeno y vapor por el lado del ánodo. Por el lado del cátodo sale hidrógeno puro. La membrana conduce protones mediante un mecanismo similar al de los electrolizadores de óxido sólido. Las reacciones de los electrodos son las mismas que en los electrolizadores de membrana polimérica. Los principales beneficios de esta tecnología son la producción eficiente de hidrógeno puro (sin apenas trazas de agua) y otros aspectos relacionados con la utilización de materiales relativamente simples. El principal inconveniente es que en el rango de temperatura de 200–300 ºC, la conductividad de los protones es relativamente baja, es decir, situándose en un rango de 0,01–0,1 $S \cdot m^{-1}$ [20].

Los electrolizadores de carbonatos fundidos utilizan iones carbonato (CO_2^{-3}) para la transferencia de carga. Esto complica la composición de los gases de alimentación hasta cierto punto, porque debe alimentarse una mezcla de agua y dióxido de carbono en el lado del cátodo. El dióxido de carbono en la reacción toma el oxígeno del agua para formar un ión carbonato. El ión carbonato migra a través de la membrana hacia el ánodo, donde se oxida formando oxígeno y dióxido de carbono. La membrana suele estar formada por un sólido poroso que contiene una mezcla eutéctica ternaria de carbonatos alcalinos (Li, Na y K), de forma que la temperatura de operación puede reducirse hasta unos 400 ºC [20]. Las semirreacciones que transcurren en el ánodo y en el cátodo son:

$$\begin{aligned} &\text{Ánodo:} \quad CO_3^{2-} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\, O_2 + CO_2 + 2\, e^- \\ &\text{Cátodo:} \quad H_2O + CO_2 + 2\, e^- \longrightarrow H_2 + CO_3^{2-} \end{aligned}$$

3.2.3 Comparativa de los distintos tipos de electrolizadores

En la Figura 3.10 se muestra esquemáticamente el potencial de desarrollo tecnológico de los diferentes electrolizadores disponibles. En los electrolizadores que utilizan solo energía eléctrica (sin aportación de calor externo) como energía de entrada, el rendimiento de la producción de hidrógeno disminuye con el aumento de la tensión de la celda, mientras que la velocidad de producción de hidrógeno aumenta con la tensión de la celda [39]. Para una geometría de celda dada, existe un compromiso entre el rendimiento del electrolizador y la producción de hidrógeno.

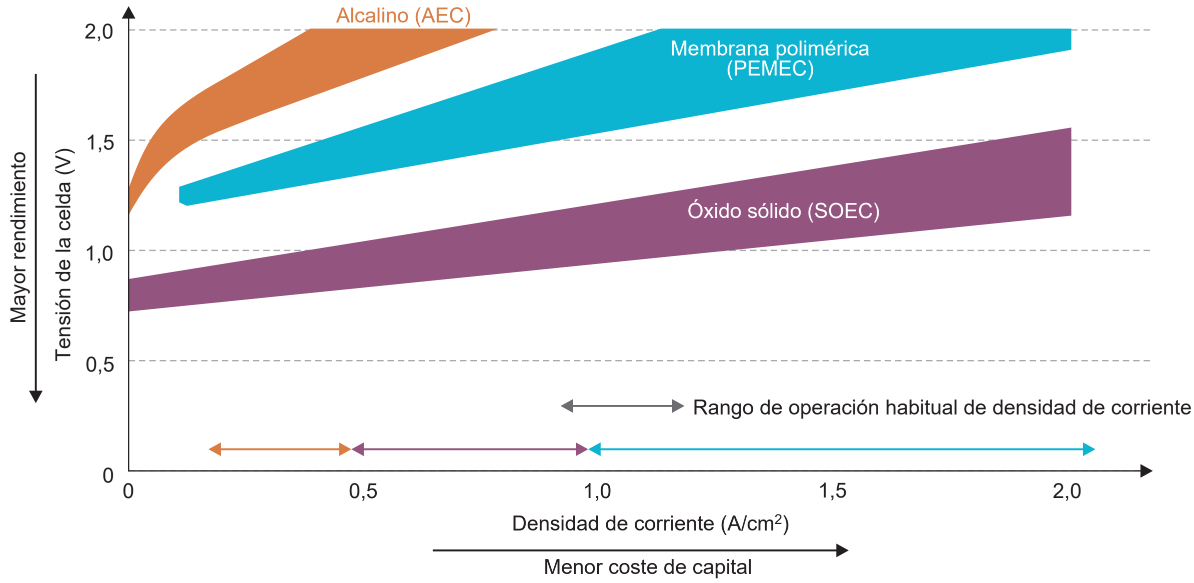


Figura 3.10: Representación esquemática del potencial de desarrollo tecnológico de diferentes electrolizadores.
(Fuente: adaptado de: [39]).

Los electrolizadores alcalinos son actualmente la tecnología más madura, con una prolongada vida útil y costes de inversión significativamente menores que los de otros tipos de electrolizadores [36]. No obstante, los electrolizadores de membrana polimérica y los electrolizadores de óxido sólido presentan un potencial mucho mayor para la reducción de costes en el futuro y, en el caso de los electrolizadores de óxido sólido, mejoras de rendimiento (Figura 3.10). Los electrolizadores de membrana polimérica son particularmente interesantes, ya que presentan la densidad de corriente y el rango de operación más alto, requisitos previos necesarios para reducir los costes de inversión y mejorar la flexibilidad operativa al mismo tiempo. Actualmente, la vida útil de las celdas es un factor limitante en las tecnologías de electrolizadores de membrana polimérica y de óxido sólido [39].

En los últimos años, el número de proyectos y la capacidad instalada de electrolizadores ha crecido considerablemente, de menos de 1 MW en 2010 a más de 25 MW en 2019. Además, el tamaño de los proyectos también ha aumentado significativamente: la mayoría de los proyectos a principios de la década de 2010 estaban por debajo de 0,5 MW, mientras que los de mayor potencia en 2017-2019 fueron de 6 MW y otros se situaron en el rango de 1 MW a 5 MW [40]. En marzo de 2020, comenzó a operar un proyecto de 10 MW en Japón y se está construyendo un proyecto de 20 MW en Canadá. Además, ha habido varios anuncios de instalación de nueva potencia, del orden de cientos de MW, que comenzarían a operar a principios de la década de 2020 [40].

Como los electrolizadores alcalinos suponen actualmente la tecnología de electrólisis más madura, dominan el mercado, especialmente para proyectos a gran escala (tanto ya en fun-

cionamiento como anunciados). Sin embargo, muchos proyectos nuevos están optando por electrolizadores de membranas de intercambio de protones. Los electrolizadores de membrana polimérica se encuentran en una etapa más temprana de desarrollo que los electrolizadores alcalinos, pero pueden operar de manera más flexible y, por lo tanto, son más compatibles con la generación de energía eléctrica renovable no gestionable. También se están comenzando a anunciar proyectos con electrolizadores de óxido sólido de alta eficiencia, casi todos en Europa para producir hidrocarburos sintéticos. Sin embargo, aún existe división de opiniones sobre si los beneficios operativos de los electrolizadores de membrana polimérica (flexibilidad) y los electrolizadores de óxido sólido (eficiencia) justifican los costes adicionales en comparación con los electrolizadores alcalinos [40].

La tecnología de electrolizadores de óxido sólido promete mayores rendimientos en comparación con los electrolizadores alcalinos y de membrana polimérica [36]. Sin embargo, los electrolizadores de óxido sólido son una tecnología menos madura, con mayores costes de inversión. La necesidad de fuentes de calor de alta temperatura también podría limitar la viabilidad económica a largo plazo de los electrolizadores de óxido sólido, para la cual las únicas fuentes renovables probablemente sean la energía solar de concentración y la energía geotérmica de alta temperatura.

El coste del hidrógeno electrolítico está determinado en gran medida por el precio de la electricidad y los costes de inversión asociados con el electrolizador. Es probable que la minimización de los costes de la electricidad de alimentación vaya acompañada de tasas de utilización anuales más bajas, ya que los excedentes de electricidad renovable de muy bajo coste solo estarán disponibles durante una cantidad limitada de tiempo al año, lo que acentúa aún más el impacto de los costes de inversión [39]. Por lo tanto, es importante hallar un equilibrio de compromiso entre la reducción de los costes de inversión y las mejoras de rendimiento.

3.2.4 Hidrógeno electrolítico a partir de energías renovables

Para evaluar los beneficios de la producción electrolítica de hidrógeno es necesario tener en cuenta el origen de la electricidad utilizada, incluyendo sus costes y eficiencia, así como sus emisiones contaminantes asociadas. Por ello, el proceso más prometedor para la producción sostenible de hidrógeno mediante electrólisis a gran escala pasa por la utilización de electricidad de origen renovable [33]. Además, la producción de hidrógeno renovable podría facilitar la integración de las energías renovables no gestionables en el sistema energético [36].

El hidrógeno producido a partir de fuente energéticas renovables también se conoce como hidrógeno verde; a diferencia del hidrógeno producido a partir de combustibles fósiles, habitualmente denominado hidrógeno gris, hidrógeno marrón si procede del carbón o hidrógeno azul en caso de captura, almacenamiento y posterior utilización de las emisiones de dióxido carbono.

El hidrógeno es una buena opción para el almacenamiento de electricidad de fuentes renovables intermitentes y de carga variable como la eólica o la solar fotovoltaica. En la Figura 3.11 se muestran esquemáticamente las posibles opciones disponibles para la producción de hidrógeno a partir de renovables.

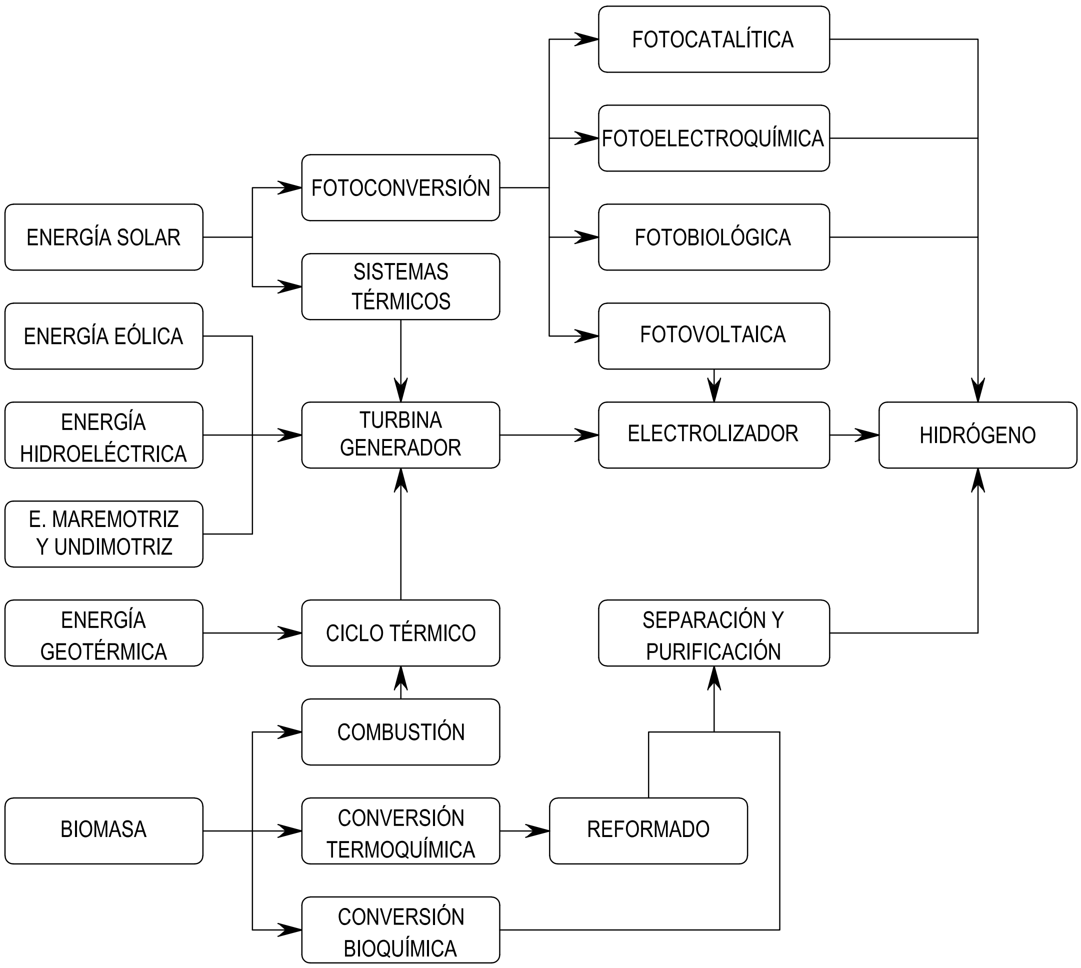


Figura 3.11: Opciones disponibles para la producción de hidrógeno a partir de energías renovables. (Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

Electrólisis a partir de energía eólica

La producción de hidrógeno es especialmente conveniente en el caso de la energía eólica, ya que se trata de una tecnología madura que ha alcanzado costes de producción eléctrica competitivos y cuya principal limitación para el incremento de la potencia instalada es su naturaleza intermitente y aleatoria. Dicha limitación podría solventarse con la producción electrolítica y almacenamiento de hidrógeno a partir de agua y excedentes de producción.

La necesidad de almacenamiento eléctrico derivada de la naturaleza intermitente y aleatoria del viento se ha resuelto tradicionalmente mediante la utilización de baterías y el apoyo

de grupos electrógenos. No obstante, los notables costes de estos sistemas y sus dificultades técnicas asociadas limitan el tamaño y capacidad de los sistemas viables a potencias de hasta 10 kW aproximadamente [33]. Esto se debe a que el almacenamiento práctico con baterías tiene una duración muy limitada, mientras que la puesta en marcha de los grupos electrógenos convencionales presenta los problemas habituales de suministro de combustible, ruido y emisiones contaminantes a la atmósfera.

La combinación de la producción electrolítica de hidrógeno con su almacenamiento y posterior reconversión a electricidad en pilas de combustible es una de las tecnologías más prometedoras, aplicable incluso a pequeña escala y en sistemas aislados. En la producción electrolítica de hidrógeno a partir de energía eólica se han de considerar tres equipos fundamentales: los aerogeneradores, los electrolizadores y las pilas de combustible. En el caso de instalaciones aisladas, también se precisa una bancada de baterías para el almacenamiento a corto plazo de la electricidad generada tanto por el aerogenerador como por la pila de combustible, con el fin de mantener un flujo de electricidad estable y constante, independientemente de las interrupciones del sistema.

La Figura 3.12 muestra el proceso de producción de hidrógeno a partir de energía eólica. Los aerogeneradores producen corriente alterna trifásica de magnitud y frecuencia variable, que posteriormente se rectifica a corriente continua para ser inyectada a las barras de un banco de baterías, protegido mediante un regulador de carga controlado desde una CPU. El electrolizador se conecta a las barras en situaciones de exceso de producción de energía a través del sistema de regulación controlado por la CPU. La producción de hidrógeno del electrolizador se comprime y almacena en un depósito presurizado para ser utilizada por la pila de combustible en momentos de menor generación eólica y escasa reserva de las baterías. El agua producida por la pila en forma de vapor se condensa para luego utilizarse nuevamente como alimentación al electrolizador. La corriente continua generada posteriormente se transforma a corriente alterna por medio de un inversor a los valores nominales de operación (230 V, 50 Hz). Este sistema permite suministrar la energía eléctrica producida por los aerogeneradores en condiciones de normales de operación o a través de la reserva de hidrógeno en momentos de escasa o nula producción eólica.

Electrólisis a partir de energía solar fotovoltaica

La utilización de la energía solar para la producción de hidrógeno ha atraído la atención científica desde principios de los años 70 tras el descubrimiento de la generación eléctrica fotovoltaica. El almacenamiento de la energía solar en la energía química de hidrógeno puede lograrse mediante un proceso fotovoltaico o mediante un proceso solar térmico. Las limitaciones termodinámicas de ambos procesos han sido bien estudiadas desde la primera crisis energética moderna. Si bien los procesos solares térmicos están limitados por el factor de

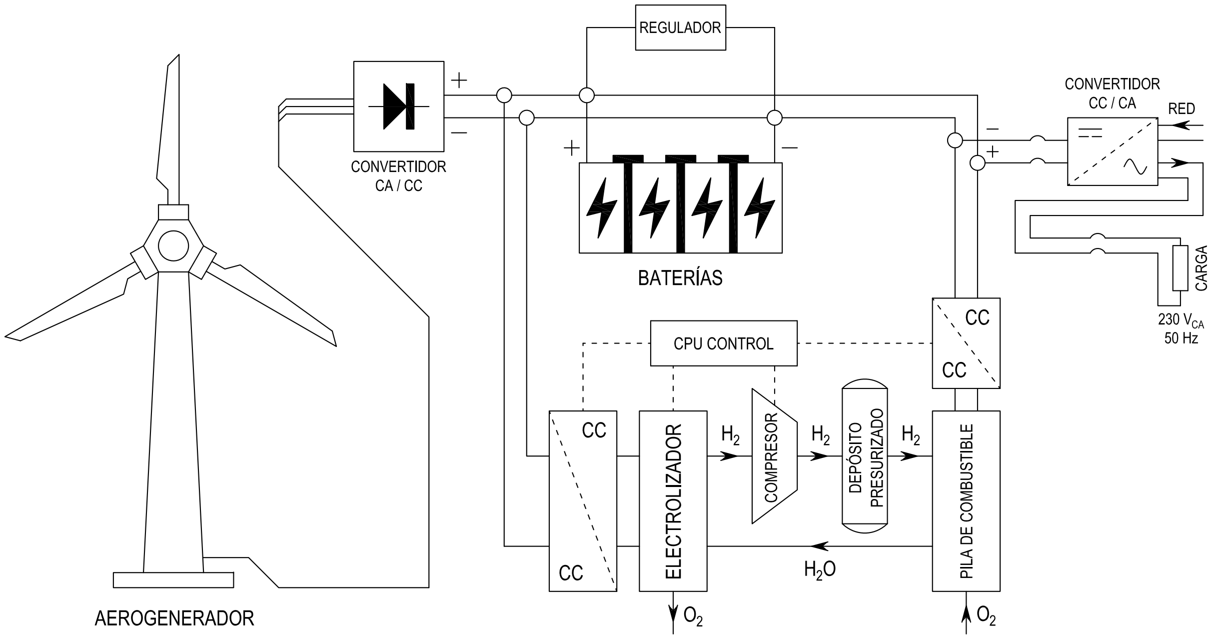


Figura 3.12: Instalación de producción de hidrógeno a partir de energía eólica.
(Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

eficiencia de Carnot y necesitan altas diferencias de temperatura con el medio ambiente para ser eficientes, los procesos fotovoltaicos pueden ser eficientes a temperaturas ambientales. Actualmente, las células solares de silicio monocristalino han alcanzado rendimientos de conversión de energía del 25 %, lo que para un semiconductor con una brecha energética de 1,1 eV está situado cerca del óptimo termodinámico [41].

La electricidad de origen fotovoltaico es muy ventajosa para una generación distribuida, ya que el recurso solar es el más deslocalizado de todos los recursos renovables [33]. Desde el punto de vista económico y medioambiental, la energía solar fotovoltaica se considera el método de producción más eficaz para la producción electrolítica de hidrógeno. Con los rendimientos de los fotoconvertidores y electrolizadores modernos de aproximadamente un 20 % y un 80 %, respectivamente, el rendimiento global de la producción de hidrógeno a partir de energía solar fotovoltaica es de casi un 16 % [42].

En la Figura 3.13 se muestra esquemáticamente un sistema de producción de hidrógeno que utiliza una instalación fotovoltaica. El proceso de producción de hidrógeno fotovoltaico es similar al eólico, siendo la principal diferencia que los electrolizadores se alimentan directamente con la electricidad en corriente continua que se produce en los paneles fotovoltaicos [33]. La forma más efectiva de maximizar la potencia de salida de la instalación fotovoltaica es el desacoplamiento del sistema fotovoltaico-electrolizador mediante el uso de un convertidor CC/CC. De este modo, un seguidor PMP garantiza el funcionamiento de la instalación fotovoltaica en su punto de máxima potencia, mientras que los convertidores CC/CC sitúan la tensión en los valores nominales de operación [43].

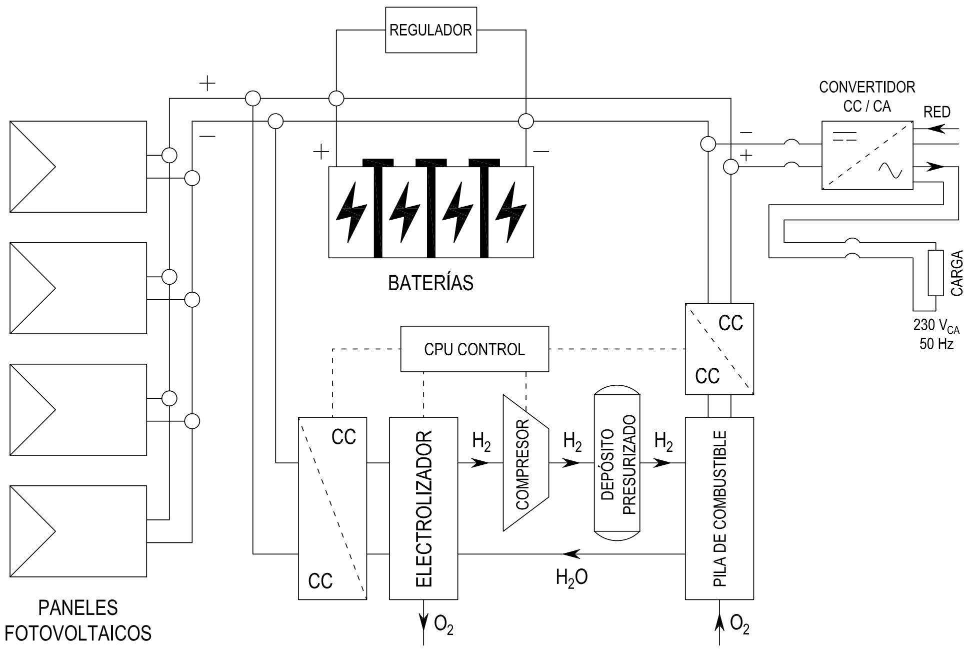


Figura 3.13: Instalación de producción de hidrógeno a partir de energía solar fotovoltaica. (Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

Electrólisis a partir de energía solar térmica

Se puede describir un esquema del sistema solar térmico como se muestra en la Figura 3.14. El sistema consta de cuatro unidades principales: colector solar de concentración, motor térmico, generador y electrolizador [42]. También se puede añadir una unidad de almacenamiento de calor térmico al circuito para garantizar el suministro continuo de energía térmica al motor térmico. Por otro lado, la energía solar térmica presenta además la ventaja de la posibilidad de utilización de electrolizadores de óxido sólido, que requieren altas temperaturas de operación (> 700 ºC).

Cuando la radiación solar incide en el colector de concentración, se concentra en la superficie del absorbedor, a la que está unido el motor térmico. El motor térmico utiliza parte de esta energía térmica y la transforma en trabajo mecánico. La energía térmica restante se escapa a la atmósfera y constituyen pérdidas exergéticas de calor. Posteriormente, el trabajo mecánico en el eje se utiliza para generar electricidad en un generador eléctrico. La electricidad generada se suministra luego a la unidad electrolizadora, que electroliza el agua en hidrógeno y oxígeno. Estos sistemas generalmente son más ineficientes que los sistemas de producción de hidrógeno fotovoltaico, al requerir más transformaciones energéticas, además de mayor inversión en bienes de capital y en mantenimiento.

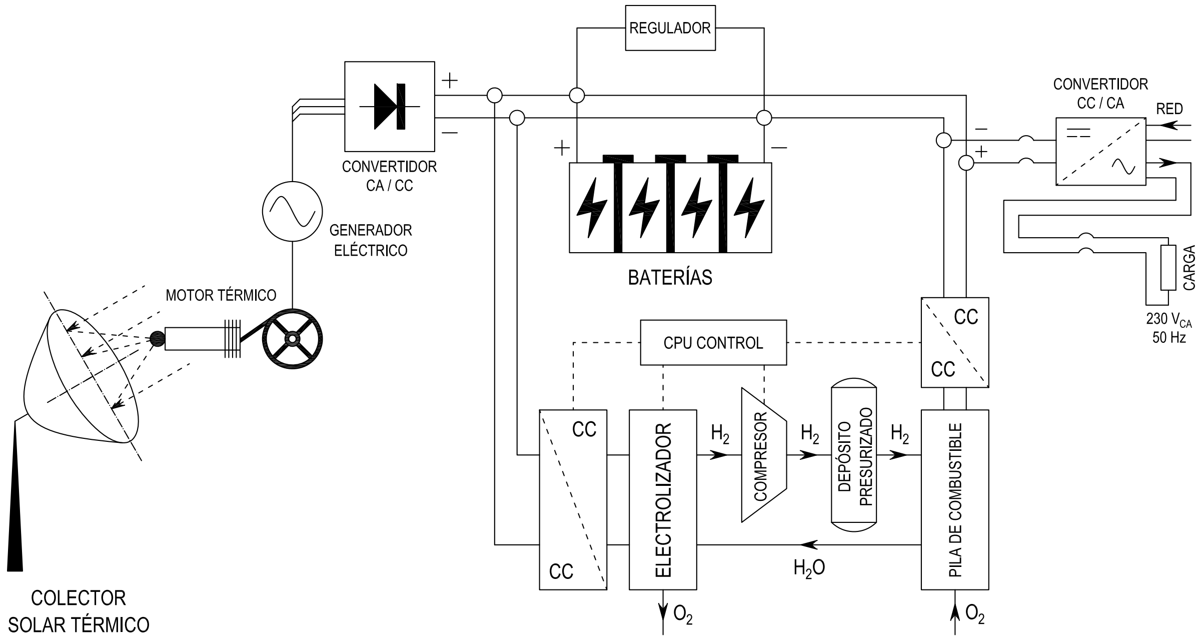


Figura 3.14: Instalación de producción de hidrógeno a partir de energía solar térmica. (Fuente: elaboración propia a partir de [33] y [42]).

3.2.5 Hidrógeno electrolítico a partir de energía nuclear

La energía nuclear es una opción viable para producir grandes cantidades de hidrógeno sin emisiones de gases de efecto invernadero ni necesidad de condiciones favorables para la producción de energía renovable o grandes extensiones de tierra. Dado que los reactores nucleares son por naturaleza fuentes de energía muy concentradas, se pueden construir grandes centrales de producción de hidrógeno en áreas de tierra relativamente pequeñas con requisitos de ubicación flexibles. La capacidad de producción una planta de hidrógeno nuclear típica se situaría en el rango de 200 a 800 toneladas de hidrógeno por día, lo que es comparable a los requisitos de grandes consumidores industriales de hidrógeno [44].

Existen varias formas de producir hidrógeno a partir de energía nuclear. Los reactores nucleares pueden utilizarse para generar electricidad que, a su vez, podría usarse para alimentar electrolizadores de agua para producir hidrógeno. Dado que la electrólisis a baja temperatura es un proceso comercial probado, este enfoque para la producción de hidrógeno a partir de energía nuclear podría usarse en la actualidad. De hecho, dado que la energía nuclear supone actualmente una cantidad significativa de la matriz energética en muchos países, cualquier electrolizador que funcione con electricidad de la red en realidad produce hidrógeno nuclear. El factor económico más relevante del hidrógeno generado por electrólisis convencional es el coste de la electricidad y, en muchos casos, las plantas de energía nuclear producen electricidad a bajo coste en comparación con otras fuentes de generación [44]. Sin embargo, la electricidad procedente de nuevas centrales nucleares sería más cara debido a las inversiones de capital necesarias. Aunque el hidrógeno producido por este método sería más costoso en

comparación con el producido por reformado de combustibles fósiles, las centrales nucleares combinadas con la electrólisis convencional aún pueden suponer una opción de producción viable, si se continúan imponiendo límites a las emisiones de dióxido de carbono debido a la creciente preocupación y regulaciones cada vez más estrictas para mitigar el calentamiento global [44].

A largo plazo, los medios de producción de hidrógeno más atractivos a partir de energía nuclear son los que utilizan eficientemente altas temperaturas o electricidad procedente de un reactor nuclear avanzado para producir hidrógeno a partir del agua. Estos reactores avanzados se conocen como reactores nucleares de cuarta generación y están diseñados para ser más eficientes, más seguros y más económicos que los reactores actuales. Los reactores refrigerados por gas helio de alta temperatura son los más desarrollados y se espera que se construyan las primeras plantas de demostración en los próximos 10 años. Tienen un diseño modular, normalmente de 400 a 600 MW por reactor, y se pueden instalar en silos subterráneos para mejorar la seguridad. Los reactores nucleares refrigerados por helio operan a temperaturas muy altas y permiten entregar calor de proceso en el rango de temperatura de 800 a 1000 ºC. Esto es ideal para los procesos más prometedores de descomposición del agua a alta temperatura. El calor de alta temperatura también se puede utilizar para generar electricidad en un ciclo Brayton de turbina de gas, aumentando así el rendimiento de generación de electricidad de la central nuclear al 45–48 %, en comparación con el 33 % de los reactores convencionales [44].

Han surgido dos enfoques principales para la descomposición del agua a alta temperatura mediante reactores nucleares avanzados: los ciclos termoquímicos y la electrólisis a alta temperatura (HTE), basada en la utilización de la tecnología de electrolizadores de óxido sólido. Dado que los electrolizadores funcionan a alta temperatura (800–1000 ºC), una parte de la energía necesaria para la disociación del agua se puede suministrar en forma de energía térmica en lugar de electricidad, con un aumento significativo del rendimiento de producción de hidrógeno. Incluso con el alto rendimiento de generación eléctrica de los reactores nucleares refrigerados por gas, el rendimiento global de generación de hidrógeno utilizando electrolizadores de agua a baja temperatura es de tan sólo un 32–35 % [44]. Combinando los reactores nucleares avanzados con la electrólisis a alta temperatura, el rendimiento global de la generación de hidrógeno puede aumentar hasta un 45–50 % [44]. El otro enfoque para generar hidrógeno con energía nuclear consiste en la descomposición termoquímica del agua. Los ciclos termoquímicos producen hidrógeno a través de una serie de reacciones químicas acopladas, algunas endotérmicas y otras exotérmicas. La energía generalmente se introduce en forma de calor. El resultado neto es la producción de hidrógeno y oxígeno a una temperatura mucho más baja que la necesaria para la descomposición térmica directa del agua. No obstante, la tecnología de ciclos termoquímicos aún se encuentra en una etapa relativamente temprana, y solo se ha demostrado a escala de laboratorio.

Capítulo 4

Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno es un combustible con una elevada energía específica o energía por unidad de masa, pero presenta una baja densidad de energía o energía por unidad de volumen con respecto a otros combustibles. Como consecuencia, para proporcionar energía a procesos de alta demanda se precisan enormes volúmenes de hidrógeno en condiciones estándar. Este problema es especialmente relevante para su aplicación en el sector del transporte. Por ello, se han propuesto tres alternativas para almacenar la mayor cantidad de hidrógeno en el menor volumen posible:

- Hidrógeno comprimido.
- Hidrógeno en estado líquido.
- Hidrógeno formando parte un compuesto sólido.

En cualquier caso, se debe tener presente que el hidrógeno es el gas menos denso y la sustancia conocida con el segundo punto de ebullición más bajo tras el helio, lo que dificulta enormemente su almacenamiento.

4.1 Almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado

El almacenamiento de hidrógeno en forma de gas presurizado es el método más común y más desarrollado en la actualidad, pues aprovecha el efecto de la compresión sobre el volumen del gas. No obstante, comprimir hidrógeno supone un considerable aumento del consumo energético dependiente de la presión final alcanzada.

La mayoría de los compresores operan de acuerdo con una transformación politrópica, en la que tanto la presión como el volumen específico del gas se encuentran relacionados en cada momento a través de la siguiente expresión:

$$P \cdot v^n = \text{constante} \tag{4.1}$$

En el caso de que el proceso de compresión fuera isotermo, el índice politrópico n sería igual a la unidad y el trabajo necesario para comprimir isotérmicamente el hidrógeno con un volumen específico inicial v_0 desde una presión inicial P_0 hasta una presión final P_1 se determinaría como:

$$W = P_0 v_0 \ln \frac{P_1}{P_0} \tag{4.2}$$

mientras que si la compresión fuera isentrópica (adiabática y reversible), la ec. 4.1 tomaría la siguiente forma:

$$W = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_0 v_0 \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} - 1 \right] \tag{4.3}$$

siendo γ el coeficiente adiabático, que se determina como el cociente de las capacidades caloríficas a presión y volumen constante según se muestra en la ec. 4.4.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \tag{4.4}$$

El trabajo de compresión es variable y no sólo depende de la presión final, sino también del tipo de transformación y de la tecnología empleada. El menor trabajo de compresión tiene lugar en los procesos isotermos. Una forma conveniente de valorar el coste de la energía necesaria para la compresión del hidrógeno es expresarla en forma de porcentaje sobre la energía total contenida en el hidrógeno almacenado. Como se muestra en la representación gráfica de la Figura 4.1, el consumo energético requerido para la compresión del hidrógeno está comprendido entre los límites teóricos de un proceso de compresión isotermo y de un proceso adiabático. En la práctica, se utilizan compresores multietapa y los valores se sitúan en una zona intermedia [34]. Para comprimir 1 kg de hidrógeno desde presión atmosférica hasta 200 y 700 bar con un compresor multietapa se requieren 10 y 17 MJ [33], que equivalen a aproximadamente un 8 y 14 % del poder calorífico inferior del hidrógeno, respectivamente. Otros gases combustibles como el metano, se pueden comprimir con un consumo energético de hasta 7 veces menor. La energía teórica se refiere al máximo permitido por la termodinámica, sin considerar pérdidas de transmisión ni rendimientos de conversión posteriores, por lo que, en la práctica, la compresión puede llegar a representar valores mucho mayores con respecto al contenido energético del hidrógeno almacenado, entre el 30 y el 40 % [34].

Una vez presurizado, el hidrógeno se almacena en depósitos cilíndricos similares a los utilizados para el almacenamiento de gas natural comprimido. La mayoría de estos depósitos

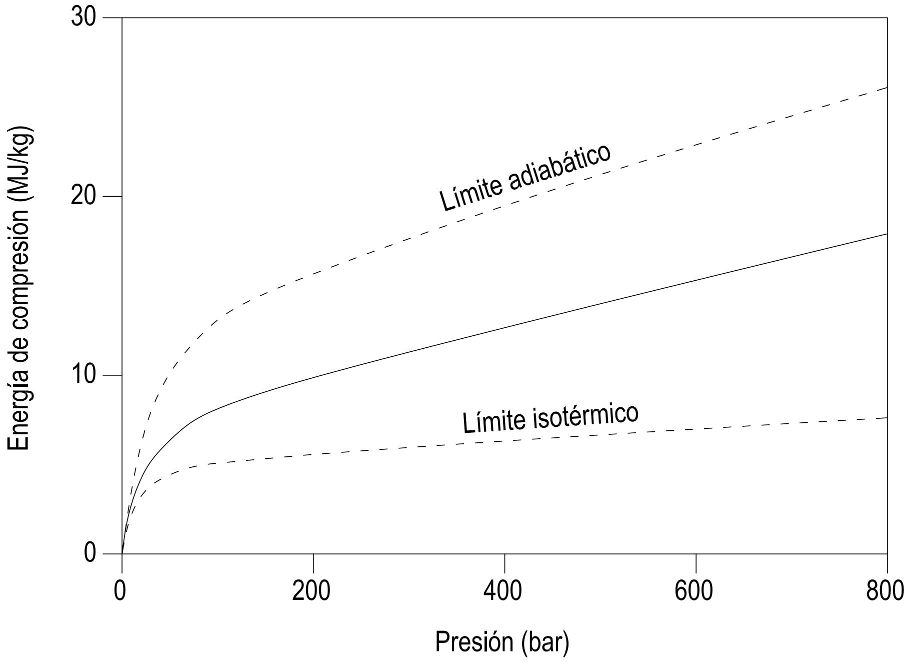


Figura 4.1: Consumo energético requerido para la compresión del hidrógeno.
(Fuente: elaboración propia a partir de [34]).

tienen una estructura cilíndrica con casquetes esféricos en los extremos. En uno de los extremos de incorporan válvulas para permitir y regular el flujo saliente o entrante del hidrógeno, así como dispositivos de descompresión con orificios de venteo. Estos dispositivos se fabrican con materiales de alta resistencia para asegurar su durabilidad, aunque su diseño aún no está totalmente optimizado, ya que tienen un gran volumen y todavía presentan algunos problemas de seguridad. A causa de los problemas derivados de la utilización del hidrógeno a presiones tan elevadas, los requerimientos mecánicos y estructurales del depósito deben ser muy estrictos. Por ello, los depósitos actuales se fabrican con materiales compuestos de fibras de vidrio, fibras de carbono y aluminio, que se clasifican de acuerdo con su composición como se muestra en la Tabla 4.1.

A pesar de que el precio de los materiales compuestos es superior al del acero, su utilización en la fabricación de los depósitos de hidrógeno permite aumentar la densidad energética como consecuencia del aumento de la presión de trabajo, así como evitar la fragilización del acero y disminuir el peso total del sistema. Aunque que el peso exacto de los depósitos depende del fabricante, en términos generales un depósito 100 litros de capacidad de Tipo 1 pesa unos 100 kg, un depósito de tipo 2 pesa aproximadamente 65 kg y un depósito de tipo 3 pesa alrededor de 30 kg [32, 33]. Esta es la principal razón por la que los depósitos de tipo 3 son los más utilizados actualmente para el almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones móviles. La gran resistencia de los depósitos de tipo 3 se debe a su proceso de fabricación mediante el embobinado del material compuesto con fibras de alta resistencia dispuestas alrededor de su

Cuadro 4.1: Clasificación de los depósitos para el almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado. (Fuente: adaptado a partir de [32, 33]).

Tipo	Descripción	Peso/capacidad (kg/L)	Presión (bar)
Tipo 1	Depósito cilíndrico de acero o aluminio.	1,0–1,5	200
Tipo 2	Depósito metálico inoxidable parcialmente embobinado con fibra de carbono.	0,65–1,30	350
Tipo 3	Depósito metálico inoxidable totalmente embobinado con fibra de carbono.	0,30–0,45	350
Tipo 4	Depósito de polímero (p.ej., HDPE) totalmente embobinado con fibra de carbono.	0,30–0,45	700

capa interior metálica.

Las altas temperaturas del ambiente externo como las resultantes de la compresión durante el repostaje pueden elevar las presiones de almacenamiento un 10 % o más. Cualquier gas almacenado a altas presiones es extremadamente peligroso en caso de accidente, debido a su capacidad de liberar una corriente con fuerza explosiva o impulsar pequeños proyectiles como si fueran metralla. A pesar de este peligro, los depósitos presentan un historial de seguridad excelente y además, durante su fabricación cada cilindro se somete a pruebas de hidroestaticidad y de fugas.

La principal limitación de los depósitos cilíndricos presurizados es el gran volumen ocupado y el propio peso del equipo. Un sistema de almacenamiento de hidrógeno gaseoso a una presión de 250 bar pesa casi 4 veces y ocupa más de 4 veces el volumen de un sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido. En comparación con la gasolina, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado a 250 bar es unas 10 veces más pesado y aproximadamente 15 veces más voluminoso [32, 33]. El aumento de la presión del hidrógeno gaseoso reduce el volumen necesario para su almacenamiento pero requiere depósitos más robustos, por lo que la relación entre el peso total del sistema y el volumen de hidrógeno apenas cambia. Este exceso de volumen supone un notable inconveniente cuando el espacio disponible es limitado, como suele suceder en aplicaciones móviles.

4.2 Almacenamiento de hidrógeno líquido

El hidrógeno líquido presenta una densidad gravimétrica y energética muy superior a la del hidrógeno en estado gaseoso. La licuefacción del hidrógeno logra reducir su volumen mucho más que la compresión, superándose la mayoría de los problemas relacionados con el peso y tamaño de los depósitos de almacenamiento de hidrógeno gaseoso. No obstante, el punto de ebullición del hidrógeno a presión atmosférica es inferior a -240 ºC, y alcanzar estas

temperaturas criogénicas incorpora bastante complejidad al proceso.

El proceso criogénico de licuefacción más extendido es el ciclo Linde o ciclo de expansión de Joule-Thompson, que como se muestra en la Figura 4.2 consta de 4 etapas:

1. El hidrógeno gaseoso atraviesa un compresor, que aumenta su presión a temperatura ambiente.

2. El hidrógeno gaseoso se enfría en un intercambiador de calor hasta alcanzar la temperatura correspondiente al punto de ebullición del nitrógeno (-196 ºC).

3. El hidrógeno gaseoso se hace pasar por una válvula de estrangulación en la que, al expandirse a entalpía constante, se condensa generando hidrógeno líquido que se extrae del ciclo.

4. El hidrógeno gaseoso remanente se recircula y se calienta en el intercambiador de calor a contracorriente antes de entrar de nuevo en el compresor.

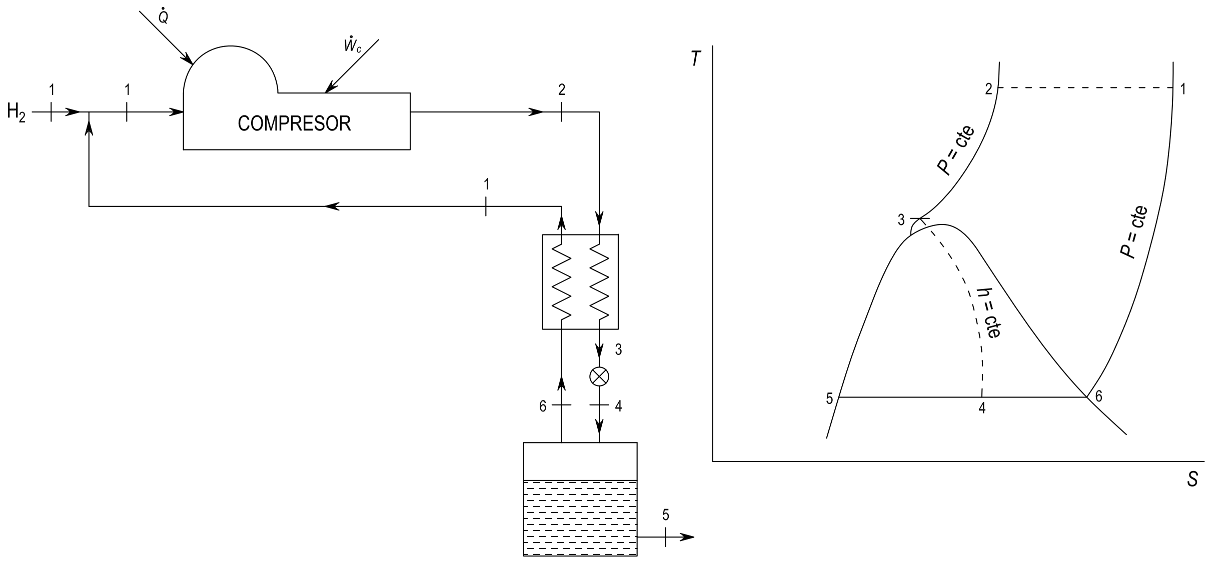


Figura 4.2: Esquema y diagrama *T–S* del ciclo Linde. (Fuente: elaboración propia a partir de [33]).

Para licuar un kilogramo de hidrógeno se requieren más de 30 MJ, de forma que la energía que se consume en el proceso de licuefacción del hidrógeno supone en torno a un 30–40 % del poder calorífico inferior del hidrógeno [33, 34]. Para optimizar energéticamente el proceso de licuefacción, es conveniente almacenar y utilizar el hidrógeno en estado líquido siempre que sea posible.

El almacenamiento de hidrógeno líquido a temperaturas tan bajas se realiza en depósitos aislados mediante vacío denominados Dewar o en tanques de doble capa con otro fluido

criogénico intermedio como el nitrógeno líquido. En cualquier caso, se debe minimizar la transferencia de calor entre el hidrógeno líquido y el entorno circundante. A menudo, los depósitos para el almacenamiento estacionario de hidrógeno líquido son esféricos, ya que esta geometría minimiza la superficie de transferencia de calor para un volumen determinado.

El armazón de los depósitos de almacenamiento de hidrógeno líquido es un cuerpo de acero inoxidable o de una aleación de aluminio altamente resistente a la corrosión con más de 2 mm de espesor. Como aislamiento térmico, se utiliza una cámara provista de capas de aluminio o polímero de aluminio separadas por fibra de vidrio en su interior, a la que se realiza el vacío a una presión inferior a 0,01 Pa y que en ocasiones se rellena de nitrógeno líquido [33]. El interior está fabricado con materiales de baja conductividad térmica como fibras de plástico reforzadas con carbono o vidrio.

Resulta imposible almacenar hidrógeno líquido indefinidamente pues, incluso el mejor aislamiento no impide que se transfiera algo de calor desde el ambiente, provocando la evaporación de parte del hidrógeno, que a su vez aumenta la presión del depósito. Los depósitos disponen de una capacidad máxima de sobrepresión de aproximadamente 5 bar, de forma que si no se consume el hidrógeno tan rápido como se vaporiza, la presión supera el nivel de seguridad, abriéndose una válvula de alivio a través de la que se ventea. En general, los depósitos se diseñan para tasas de ventilación de en torno a un 3 % por día [33]. Esta situación no sólo conduce a la pérdida directa de combustible utilizable, sino que además conlleva riesgo de inflamabilidad si el escape se produce en un espacio cerrado.

Aunque los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido eliminan el peligro derivado de las elevadas presiones del hidrógeno comprimido, presentan ciertos riesgos relacionados con las temperaturas criogénicas. Entre ellos, existe el riesgo de lesiones por contacto con hidrógeno líquido, sus vapores y las superficies frías de los depósitos. Además, el acero al carbono a temperaturas inferiores a -30 ºC se fragiliza, siendo más propenso a fracturarse. Por último, si las superficies de las tuberías y depósitos no están suficientemente aisladas, el aire del ambiente puede condensar sobre ellas, generando altas concentraciones de oxígeno, que aumentan el riesgo de incendio o explosión [33].

El proceso de carga de los depósitos criogénicos es relativamente sencillo, aunque se precisa que las líneas estén termostatizadas y provistas de sistemas de refrigeración y compresores, que aumentan la complejidad del proceso global frente al almacenamiento de hidrógeno comprimido. No obstante, el almacenamiento criogénico presenta la ventaja comparativa de mucho menores presiones de operación y volúmenes requeridos para almacenar la misma cantidad de hidrógeno.

4.3 Almacenamiento de hidrógeno sólido

Se utiliza esta denominación para referirse a los sistemas de almacenamiento de hidrógeno formando parte de la composición molecular de un compuesto sólido mediante reacción y/o adsorción.

4.3.1 Hidruros metálicos

Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno sólido en hidruros metálicos se basan en el principio de que ciertos metales en condiciones de alta presión absorben hidrógeno formando hidruros metálicos, de forma que cuando se calientan a baja presión liberan el hidrógeno previamente absorbido. Las ventajas de estos sistemas de almacenamiento radican en que el hidrógeno pasa a formar parte de la composición química del metal y, por tanto, no requieren altas presiones o temperaturas criogénicas para operar. Puesto que el hidrógeno se libera desde el hidruro a bajas presiones, se trata de un sistema de almacenamiento muy seguro.

Como se muestra esquemáticamente Figura 4.3, en un depósito lleno de ciertos metales o aleaciones a temperatura constante, la presión aumenta moderadamente al introducir hidrógeno hasta que se alcanza una presión de equilibrio entre las moléculas de hidrógeno gaseoso y los átomos de hidrógeno incorporados en la estructura del sólido. A esta presión de equilibrio, se almacena la máxima cantidad de hidrógeno en el metal. Posteriormente si se sigue introduciendo hidrógeno gaseoso, llega un momento en el que el sólido ya no es capaz de aceptar más átomos de hidrógeno en su estructura y la presión en el depósito aumenta.

Existen muchas clases de hidruros metálicos, aunque casi todos se basan en aleaciones metálicas de magnesio, níquel, hierro y titanio. El proceso de formación de los hidruros a partir de los metales debe ser totalmente reversible y el material debe soportar muchos ciclos de carga/descarga y ser estable frente al oxígeno y la humedad del ambiente. Un aspecto muy importante es la cinética de los procesos de transformación entre el metal y el hidruro, que determina el tiempo que se requiere para llevar a cabo tanto la carga de hidrógeno en el depósito como el caudal y tiempo de respuesta cuando se precisa el hidrógeno en una aplicación concreta.

En general, los hidruros metálicos se clasifican en los de alta y baja temperatura de desorción. Los hidruros metálicos de alta temperatura son menos costosos y almacenan más hidrógeno que los hidruros de baja temperatura, aunque requieren mayores consumos térmicos con el fin de liberar calor. En cambio, las bajas temperaturas de desorción de algunos hidruros metálicos pueden ocasionar pérdidas por la liberación incontrolada de hidrógeno en condiciones ambientales. Por ello, los hidruros metálicos de baja temperatura deben ser presurizados, lo

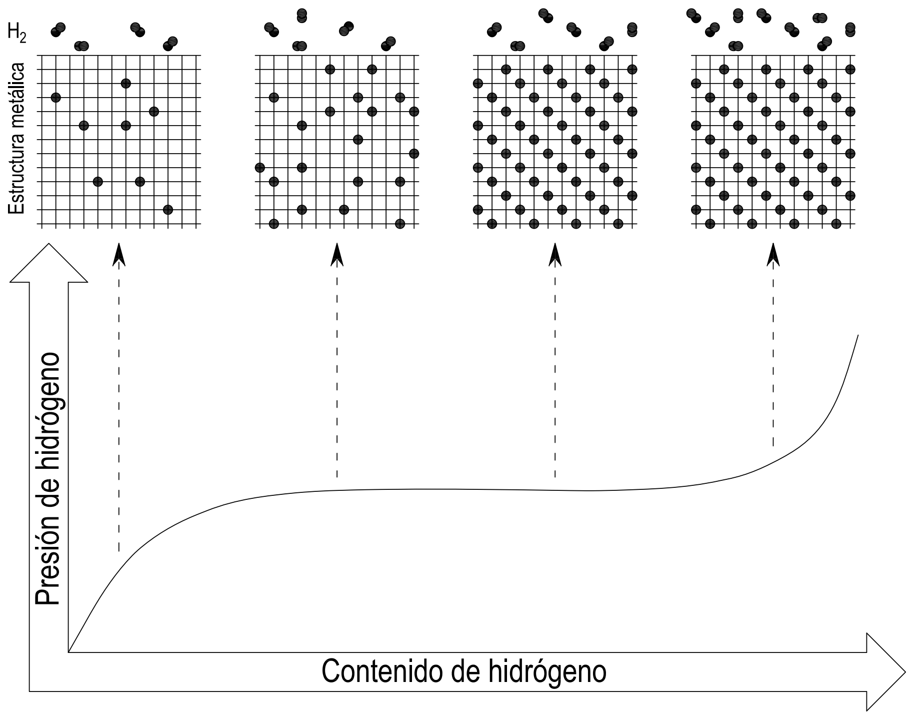


Figura 4.3: Proceso de almacenamiento de hidrógeno sólido en forma de hidruros metálicos. (Fuente: elaboración propia a partir de [34]).

que aumenta la complejidad del proceso. En ocasiones, también se utilizan mezclas de hidruros metálicos de baja y alta temperatura para combinar las ventajas de cada clase, reduciendo sus inconvenientes.

Además de la temperatura a la que se libera el hidrógeno, otro aspecto crítico es el peso del sistema. Los hidruros metálicos habitualmente contienen únicamente hasta un 8 % de hidrógeno en peso, por lo que tienden a ser pesados y costosos [33, 34]. Además, deben cargarse con hidrógeno de alta pureza, pues en caso contrario se contaminarían con la consecuente pérdida de capacidad. Los principales contaminantes suelen ser el oxígeno y el agua, ya que también se adsorben sobre la superficie de los metales, impidiendo el posterior enlace químico con el hidrógeno. La capacidad de almacenamiento perdida por contaminación podría reactivarse en cierta medida a través de la correspondiente desorción con aplicación de calor.

Otra limitación asociada a los hidruros metálicos es su estructura. Los hidruros metálicos frecuentemente se producen en forma de granos o de polvo, con el fin de aumentar la superficie disponible para el almacenamiento del hidrógeno. Este material particulado es muy sensible al desgaste, que reduce el rendimiento del sistema del almacenamiento y puede ocasionar problemas de seguridad en algunos casos.

Una alternativa que ofrece algunas ventajas sobre los hidruros anteriores supone la utilización de compuestos de sodio, potasio o litio que reaccionan con el agua para liberar hidrógeno,

eliminando la necesidad de un aporte externo de calor para el proceso de desorción. No obstante, el proceso más desarrollado comercialmente implica la utilización de hidróxido de sodio (NaOH), que es un residuo altamente disponible de ciertas industrias. Tras aportar calor para la adsorción del hidrógeno, el hidróxido de sodio libera oxígeno de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaH + O_2 \qquad \Delta H > 0$$

A continuación, el hidruro de sodio se peletiza mediante un proceso similar al utilizado en la fabricación de briquetas y se recubre con un revestimiento impermeable. De esta forma, el sodio no es volátil y puede transportarse fácilmente. Para liberar el hidrógeno, las briquetas se cortan a la medida necesaria y se sumergen en agua, de forma que se produce la siguiente reacción:

$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

Esta reacción es rápida y produce hidrógeno gaseoso a una presión de entre 8,6 y 10,3 bar [33]. El hidróxido de sodio resultante puede reutilizarse para producir nuevamente hidruro de sodio mediante aportación de calor. Este proceso comparte las ventajas de los hidruros convencionales, ya que no requiere altas presiones o temperaturas criogénicas. Además, posee la ventaja añadida de que no precisan un aporte externo de calor para liberar el hidrógeno.

Al igual que el resto de hidruros metálicos, los hidruros de sodio son pesados y tienen una densidad energética comparable a la de los hidruros metálicos de alta temperatura. Sus principales desventajas son las complicaciones mecánicas derivadas del corte de las briquetas de forma controlada, así como la complejidad asociada a la recuperación controlada de los residuos de hidróxido de sodio y de los recubrimientos impermeables utilizados.

4.3.2 Hidruros no metálicos

El almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros metálicos resulta interesante y atractivo, tanto desde el punto de vista de la seguridad como de la eficiencia, pero presenta la importante limitación del elevado peso final del depósito. Por este motivo, se han desarrollado sistemas de almacenamiento de hidrógeno con otros elementos químicos más ligeros que también son capaces de enlazarse al hidrógeno, en este caso mediante enlaces iónicos o covalentes. Estos materiales pueden llegar a almacenar mucho más hidrógeno por unidad de masa, aunque su principal limitación es que no siempre estos procesos son reversibles, de modo que el ciclo de carga y descarga no es tan sencillo como en el caso de los hidruros metálicos.

El tetrahidroaluminato de sodio o alanato de sodio ($NaAlH_4$) es capaz de desprender de manera totalmente reversible un 5,6 % de hidrógeno a 200 ºC cuando se dopa con pequeñas

cantidades de titanio [34]. El hidrógeno se obtiene a partir de dos reacciones consecutivas. En primer lugar, el $NaAlH_4$ se transforma en Na_3AlH_6, aluminio e hidrógeno, lo que corresponde a un almacenamiento del 3,7 % de hidrógeno en peso. La presencia de titanio debilita el enlace Al–H en los aniones AlH_4^-, en los que los iones de hidruro se sitúan en los vértices de un tetraedro y el aluminio en el centro. A continuación se produce la descomposición del Na_3AlH_6 a hidruro de sodio, con la liberación de un 1,9 % de hidrógeno adicional.

$$NaAlH_4 \longrightarrow \tfrac{1}{3}\,Na_3AlH_6 + \tfrac{2}{3}\,Al + H_2$$
$$Na_3AlH_6 \longrightarrow 3\,NaH + Al + \tfrac{3}{2}\,H_2$$

La descomposición del hidruro de sodio proporcionaría aún más hidrógeno, hasta un total de un 7,4 % en peso, pero se trata de una reacción irreversible que transcurre a temperatura elevada (425 ºC), por lo que carece de interés para el almacenamiento de hidrógeno. El ciclo de recarga para regenerar el $NaAlH_4$ se consigue tras someter la mezcla final de aluminio e hidruro de sodio a una presión próxima a 90 bar de hidrógeno a 100 ºC [34].

Por su parte, la reacción entre la amida de litio ($LiNH_2$) y el hidruro de litio (LiH) podría llegar a proporcionar de manera reversible hasta un 10,4 % en peso de hidrógeno. En una primera etapa, se hace reaccionar $LiNH_2$ con LiH, obteniéndose imida de litio (Li_2NH) e hidrógeno. A continuación reaccionan Li_2NH y LiH, obteniéndose nitruro de litio (Li_3N) y más hidrógeno. Como principal inconveniente, se destaca que la temperatura que se requiere para el proceso completo es de unos 400 ºC.

$$LiNH_2 + 2\,LiH \longrightarrow Li_2NH + LiH + H_2 \longrightarrow Li_3N + LiH + 2\,H_2$$

También se están considerando compuestos de boro para el almacenamiento de hidrógeno, como el tetrahidruroborato de sodio ($NaBH_4$), que libera hidrógeno en presencia de un catalizador de rutenio y suficiente temperatura. El borazano (NH_3BH_3) puede proporcionar hasta un 15 % en peso de hidrógeno, tanto mediante la descomposición directa del sólido por efecto de la temperatura como por descomposición catalítica en disolución. En la reacción se genera boracina ($B_3N_3H_6$), que se puede eliminar con un soporte poroso de sílice, favoreciendo además la cinética de desorción del hidrógeno. El tetrahidruroborato de litio ($LiBH_4$) posee un contenido de hidrógeno del 18 %, pero para su síntesis se requieren temperaturas y presiones superiores a 650 ºC y 150 bar [34].

Por último, el hidruro mixto de litio y berilio ($Li_3Be_2H_7$) almacena un 8 % en peso de hidrógeno de manera reversible y con una temperatura de desorción de tan sólo 150 ºC, siendo su principal limitación que se trata de un compuesto tóxico.

4.3.3 Estructuras porosas

Otra forma menos desarrollada para el almacenamiento hidrógeno sólido es mediante adsorción sobre materiales carbonosos como el carbón activo, nanotubos de carbono y nanofi-

bras de grafito. Todos estos materiales presentan microporos y un área superficial extremadamente elevada, de hasta varios centenares de metros cuadrados por gramo, lo que en teoría permite una gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno o cualquier otro gas. En estos materiales carbonosos, el tamaño y cantidad de los poros es sumamente importante y determina la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. A diferencia de lo que ocurre en los hidruros, la adsorción de hidrógeno en materiales carbonosos se produce exclusivamente mediante fuerzas electrostáticas que se establecen entre los átomos de carbono y las moléculas de hidrógeno. Se trata, por tanto, de una interacción débil que no afecta a la estructura de los materiales, permitiendo en teoría que la carga/descarga de hidrógeno sea rápida y totalmente reversible. A una temperatura determinada, la cantidad de hidrógeno adsorbida es dependiente de la presión aplicada. Los resultados experimentales alcanzados hasta la fecha relativos a la cantidad de hidrógeno almacenado son dispares, oscilando el porcentaje de hidrógeno adsorbido entre un 1 y un 10 % en peso [34].

4.4 Comparativa de los distintos sistemas de almacenamiento

Cuando se comparan las distintas tecnologías de almacenamiento disponibles, no es suficiente con cuantificar la cantidad de almacenamiento de hidrógeno a partir de la capacidad gravimétrica o porcentaje en masa que es capaz de almacenar. En el caso de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un material, este porcentaje suele referirse a la masa de hidrógeno almacenado dividido por la masa del hidrógeno almacenado más la masa del material que lo almacena. Sin embargo, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un sistema representa la masa de hidrógeno almacenado dividido por la cantidad resultante de sumar la masa del hidrógeno del material que lo almacena, la masa del material que lo almacena y la masa del recipiente de almacenamiento. Evidentemente, en este último caso los valores de capacidad de almacenamiento son mucho menores. Otro parámetro de utilidad, especialmente en aplicaciones móviles y portátiles es la capacidad volumétrica, definida como la masa de hidrógeno almacenado por unidad de volumen del material o sistema de almacenamiento considerado. En la Figura 4.4 se presenta la capacidad gravimétrica y volumétrica de distintos métodos para almacenar hidrógeno. El método de almacenamiento ideal debe tener valores de densidad elevadas y ser completamente reversible, además de económico y seguro.

En cuanto a la capacidad gravimétrica, la Figura 4.4 muestra una clara ventaja del almacenamiento del hidrógeno como líquido. El almacenamiento de hidrógeno sólido en forma de hidruros metálicos o no metálicos representa una situación intermedia entre almacenar el hidrógeno licuado o comprimido. Si el hidrógeno se almacenara a mayor presión, el volumen del depósito sería menor, pero mucho más pesado. El factor determinante para el almacenamiento del hidrógeno en depósitos es el grosor de la pared. En el caso de depósitos para almacenamiento de hidrógeno líquido, la pared debe proporcionar consistencia y resistencia estructural

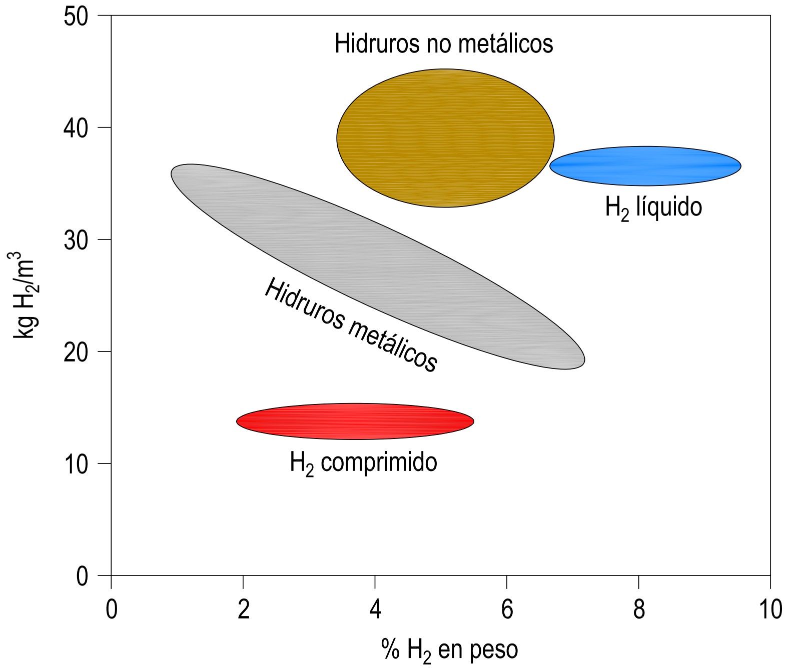


Figura 4.4: Capacidad volumétrica y gravimétrica de distintos sistemas de almacenamiento de hidrógeno.
(Fuente: elaboración propia a partir de [34]).

además de aislamiento térmico, lo que complica bastante su fabricación y mantenimiento.

Aunque por valores de capacidad gravimétrica y volumétrica el hidrógeno licuado y algunos hidruros pueden resultar los más ventajosos actualmente, existen distintas limitaciones que reducen notablemente el rendimiento de estas tecnologías. Además de la capacidad gravimétrica y volumétrica de los sistemas de almacenamiento, se debe tener en cuenta el tiempo de llenado y vaciado del recipiente de almacenamiento, así como otros requisitos adicionales durante el proceso de llenado y vaciado, entre los que se pueden citar el control de temperatura y/o presión, la eficiencia energética tanto en la carga como en la descarga, las pérdidas por fugas, la capacidad de adaptarse a distintas formas y espacios, aspectos económicos y de seguridad, etc.

Capítulo 5

Energía eléctrica a partir de hidrógeno

El hidrógeno es un combustible que proporciona una gran cantidad de energía térmica cuando se quema en al aire, puesto que su reacción con el oxígeno es muy exotérmica. El hidrógeno también puede combinarse con el oxígeno del aire en una pila de combustible para proporcionar electricidad además de calor. Tanto la combustión del hidrógeno como su oxidación en las pilas de combustible son procesos limpios que no generan apenas emisiones de gases contaminantes ni partículas en suspensión dañinas para la salud. En la Figura 5.1 se muestran los rendimientos de distintos sistemas de producción de energía eléctrica a partir de hidrógeno en función de su potencia. Se observa que en todo el rango de potencias, las pilas de combustible ofrecen rendimientos superiores.

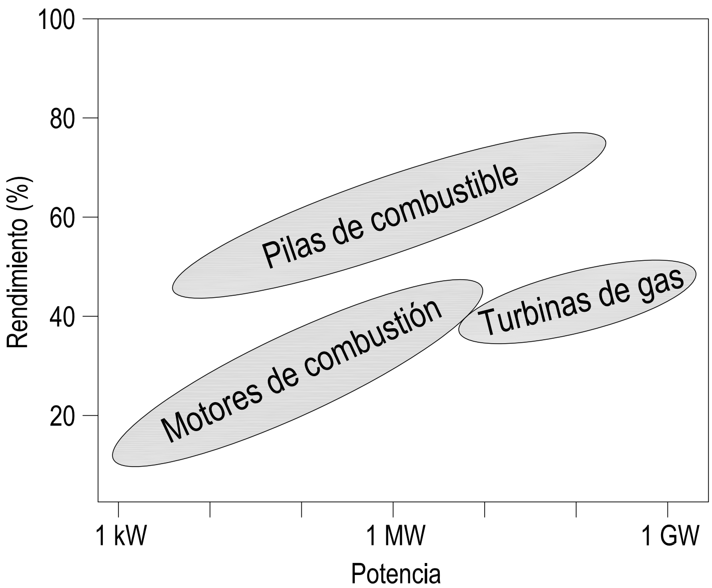


Figura 5.1: Rendimientos de distintos sistemas de producción de energía eléctrica con hidrógeno en función de su potencia. (Fuente: elaboración propia a partir de [34]).

Aunque el hidrógeno puede utilizarse también como combustible en motores de combustión

interna o turbinas de gas obteniéndose una importante reducción de las emisiones asociadas, las pilas de combustible constituyen la principal tecnología para su aprovechamiento energético.

5.1 Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten de forma continua la energía química del hidrógeno en energía eléctrica con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes sin que haya un proceso de combustión. En una pila de combustible se persigue la transformación de la energía química directamente en energía eléctrica, a diferencia de los procesos de combustión, en los que la energía química del combustible se transforma en energía térmica.

A diferencia de las baterías convencionales, las pilas de combustible son dispositivos de conversión de energía que teóricamente tienen la capacidad de producir electricidad y calor indefinidamente mientras se le suministre combustible y oxidante a los electrodos. No obstante, en la práctica el régimen de operación de las pilas de combustible se reduce debido a la degradación, la corrosión o el mal funcionamiento de sus componentes.

5.1.1 Principio de funcionamiento

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos formados por varias celdas interconectadas que convierten directamente la energía química almacenada en un combustible en energía eléctrica en corriente continua y calor.

Una celda de combustible está constituida básicamente por una capa de electrolito (líquido o sólido) en contacto con dos electrodos porosos (un ánodo o electrodo negativo y un cátodo o electrodo positivo). En la Figura 5.2 se muestra una representación esquemática de una celda de combustible con los gases remanentes como productos y las direcciones de los flujos de conducción iónica a través de la celda.

En una pila de combustible, se alimenta el combustible continuamente al compartimento anódico, mientras que el compartimento catódico se alimenta continuamente con un oxidante, habitualmente el oxígeno del aire. Las reacciones electroquímicas, que varían dependiendo del tipo de pila de combustible considerado, transcurren en los electrodos para producir una corriente eléctrica continua.

Tanto la especie iónica como la dirección en la que se transporta pueden diferir dependiendo del tipo de pila de combustible considerado. El ión puede ser tanto un ión positivo como un ión negativo. El flujo de gases combustibles y oxidantes atraviesa la superficie del ánodo o

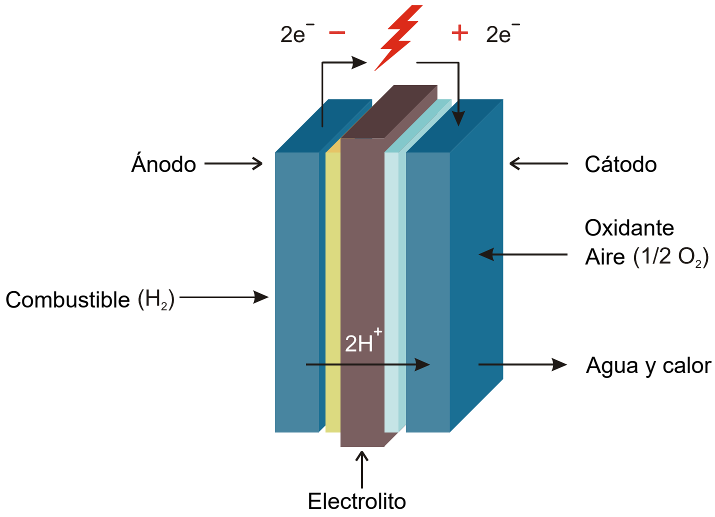


Figura 5.2: Esquema de una celda de combustible individual genérica. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

cátodo opuesto al electrolito, generándose energía eléctrica por las semirreacciones de oxidación electroquímica del combustible en el ánodo y reducción electroquímica del oxidante en el cátodo. Los iones resultantes de estos procesos redox se transfieren de un electrodo a otro a través del electrolito, mientras que los electrones generados circulan por un circuito externo, donde se produce el trabajo eléctrico.

El hidrógeno gaseoso ha llegado a ser el combustible de preferencia para muchas aplicaciones, debido a su alta reactividad y a la posibilidad de producirlo a partir de excedentes de energía eléctrica o de hidrocarburos. Igualmente, el oxidante más común es el oxígeno gaseoso, debido a su alta reactividad y su abundancia en el aire.

5.1.2 Elementos constitutivos

Al igual que sucede con las baterías, las celdas de combustible individuales deben interconectarse formando una pila para producir niveles apreciables de tensión, ya que la tensión aprovechable es de aproximadamente tan sólo 0,7 V [33]. Existen diferentes diseños de pilas de combustible que utilizan celdas de combustible de distintas dimensiones y en cantidades variables.

Los elementos básicos de una celda de combustible son los electrodos (ánodo y cátodo), el electrolito (que transporta los iones producidos en las reacciones redox), la matriz (que contiene el electrolito) y la placa bipolar (que actúa como colector de corriente y distribuidor de los gases).

Las funciones de los electrodos porosos en las celdas de combustible son:

1. Proporcionar puntos activos en la superficie, donde tengan lugar las reacciones de ionización o desionización gas/líquido.

2. Conducir los iones fuera o dentro de la interfase de tres fases una vez se hayan formado (por lo que un electrodo debe estar fabricado de materiales que tengan una buena conductividad eléctrica).

3. Proporcionar una barrera física que separe la fase gas y el electrolito.

Una consecuencia del primer punto es que, para incrementar la velocidad de las reacciones, el material del electrodo debe ser poroso y tan buen catalizador como conductor. Se suele añadir un catalizador a la superficie de cada electrodo donde entra en contacto con el electrolito para aumentar la velocidad a la que ocurre la reacción química. El catalizador promueve una reacción química al proporcionar sitios activos de reacción, pero no se consume en el proceso. Habitualmente se utiliza el platino para este propósito, debido a su alta actividad electrocatalítica, estabilidad y conductividad eléctrica. No obstante, el platino es muy costoso, por lo que la cantidad utilizada (conocida como carga de catalizador) es un factor relevante en el coste de una celda de combustible [32]. La función catalítica de los electrodos es más importante en las pilas de combustible de baja temperatura y menos en las pilas de combustible de alta temperatura, porque la velocidad de las reacciones de ionización aumenta con la temperatura. Además, los electrodos porosos deben ser permeables para al electrolito y los gases, pero no tanto para que el material pueda ser fácilmente «inundado» por el electrolito o «secado» por los gases [33].

El electrolito no sólo transporta reactivos disueltos al electrodo; también conduce carga iónica entre los electrodos y, por lo tanto, completa el circuito eléctrico de la celda. También proporciona una barrera física para impedir que las corrientes de gas combustible y oxidante se mezclen directamente.

La matriz tiene un tamaño de poro pequeño, menor que el de los electrodos, para que, por capilaridad, el electrolito se mantenga dentro de ella, impidiendo que migre fuera de la celda a través de los poros de los electrodos.

Las placas bipolares se colocan en los extremos de las celdas y están conectadas a los terminales de los que se extrae la potencia de salida. Las placas bipolares, además de actuar como colectores de corriente, sirven de separación de las celdas en una pila, impidiendo el contacto entre combustible y oxidante de celdas adyacentes. Asimismo, actúan como sistema de distribución de reactivos sobre la superficie de los electrodos y sistema de evacuación del agua formada en la reacción. Además, pueden constituir un elemento de refrigeración de la pila cuando se hace pasar aire o agua a su través. Por todo ello, las placas deben ser resistentes para soportar la presión de cierre y asegurar la estanqueidad, así como tener una alta conductividad térmica y eléctrica, una baja permeabilidad a los gases y una resistencia a la corrosión. El material más utilizado para las placas es el grafito.

5.1.3 Curva de polarización

La curva de polarización caracteriza la tensión de la celda de combustible en función de la corriente. La corriente, a su vez, depende del tamaño de la carga eléctrica colocada a través de la celda de combustible. La tensión real de una pila de combustible disminuye con respecto a su valor ideal, conocido como potencial de Nernst, debido a las pérdidas irreversibles que se producen en su funcionamiento. En condiciones estándar, el potencial de Nernst es igual a 1,229 V, que coincide punto de mayor tensión (potencial teórico o ideal). Por tanto, la curva de polarización muestra el rendimiento electroquímico de la celda de combustible a cualquier corriente de funcionamiento, ya que el rendimiento es la relación entre la tensión real de la celda dividido por el máximo teórico de 1,229 V.

La polarización es causada por factores químicos y físicos asociados con varios elementos de la celda de combustible. Estos factores limitan los procesos de reacción cuando circula corriente. Existen tres regiones básicas que afectan a la polarización general:

- Polarización por activación. Está relacionada con la barrera energética que debe superarse para iniciar una reacción química entre los reactivos. La lentitud de la cinética de los electrodos es el resultado de complejas reacciones superficiales multietapa, cada una de las cuales tiene su propia energía de activación.
- Polarización resistiva u óhmica. Se debe a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y de electrones a través de los electrodos. Dado que el electrolito y las conexiones terminales de la celda obedecen la ley de Ohm ($V = I \cdot R$), la caída de tensión para forzar la conducción varía linealmente a lo largo de esta región.
- Polarización por concentración. Se deben a las limitaciones de suministro de reactivos por la tasa de transferencia de masa y a la evacuación de productos. En esta región, los reactivos se consumen a velocidades mayores de las que se pueden suministrar, mientras que el producto se acumula a una velocidad mayor de la que se puede eliminar. Como consecuencia, se genera un gradiente de concentración, que es el que controla el proceso de transporte de masa. En última instancia, estos efectos inhiben la reacción por completo y la tensión de la celda cae hasta cero.

La desviación de la tensión de la celda del comportamiento ideal es el resultado directo de la suma de estos factores en todo el rango de operación. En la Figura 5.3 se presenta la influencia de estos tres tipos de pérdidas a través de la curva de polarización de una pila de combustible de membrana polimérica.

La forma de una curva de polarización depende de la temperatura y la presión de funcionamiento. Como se muestra en la Figura 5.4, generalmente se puede dibujar una familia de curvas de polarización que caractericen el rendimiento de la pila en todo su entorno operativo.

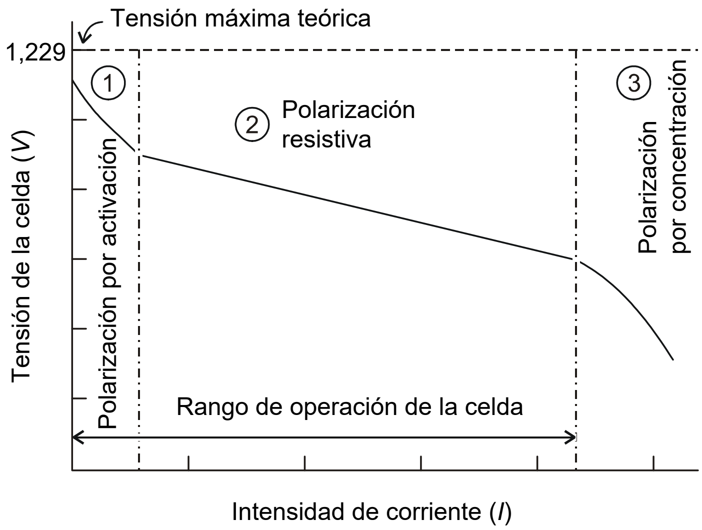


Figura 5.3: Curva de polarización de una celda de combustible de membrana polimérica. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

La variación de cualquier parámetro que provoque que la curva de polarización suba suele ser beneficiosa, ya que origina una mayor potencia y un mayor rendimiento electroquímico.

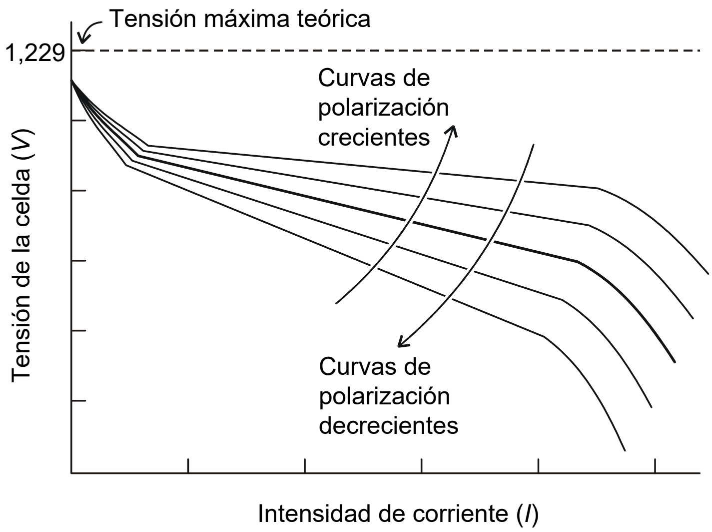


Figura 5.4: Variaciones en las curvas de polarización de una celda de combustible. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

Las curvas de polarización de las pilas de combustible normalmente aumentan al aumentar la presión de funcionamiento. En cambio, las curvas de polarización disminuyen al disminuir la presión de funcionamiento. Esto se debe a que la velocidad de la reacción química es proporcional a las presiones parciales del hidrógeno y el oxígeno. Cada gas dentro de una mezcla de gases aporta una presión parcial, cuya suma constituye la presión total. Por lo tanto, el efecto del aumento de presión es más notorio cuando se usa un oxidante diluido (como el aire) o

un combustible diluido (como el reformado). Presiones más altas ayudan a forzar el contacto del hidrógeno y el oxígeno con el electrolito. Esta sensibilidad a la presión es mayor a altas intensidades de corriente. No obstante, aunque un aumento de presión promueve la reacción electroquímica, introduce otros problemas, ya que los componentes de las pilas de combustible funcionan bajo esfuerzos mecánicos adicionales, que dan lugar a aumentos de tamaño y coste.

Las curvas de polarización de la pila de combustible aumentan al aumentar la temperatura de funcionamiento. Por el contrario, las curvas de polarización disminuyen al disminuir la temperatura de funcionamiento. Esto se debe a que temperaturas más altas mejoran la transferencia de masa dentro de las celdas de combustible y originan una disminución neta de la resistencia de la celda (a medida que aumenta la temperatura, la conducción electrónica en los metales disminuye pero la conducción iónica en el electrolito aumenta). Juntos, estos efectos mejoran la velocidad de reacción.

5.1.4 Potencia

La potencia eléctrica de una celda de combustible es el producto de su tensión e intensidad de corriente ($P = V \cdot I$). Puesto que la curva de polarización de una celda de combustible indica la relación entre la tensión y la intensidad en todas las condiciones de operación, se puede usar para derivar una curva de potencia correspondiente. En cualquier punto de la curva, la potencia instantánea se representa gráficamente como el área bajo la curva. En la Figura 5.3 se muestra una curva de potencia típica.

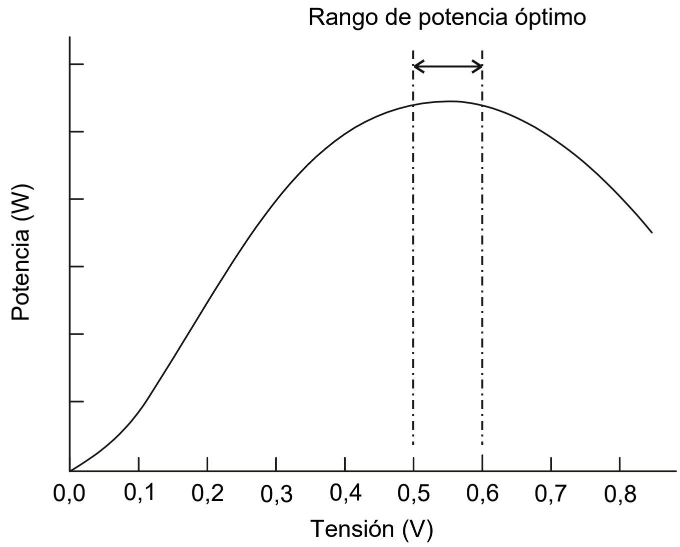


Figura 5.5: Curva de potencia de una celda de combustible de membrana polimérica. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

La potencia máxima se produce a aproximadamente 0,5 a 0,6 V, que corresponde a una intensidad de corriente relativamente alta. En el punto máximo, la resistencia interna de la cel-

da es igual a la resistencia eléctrica del circuito externo. Sin embargo, dado que el rendimiento disminuye con el aumento de tensión, existe un compromiso entre alta potencia y alto rendimiento. En los sistemas de celdas de combustible se debe seleccionar el rango de operación deseado dependiendo de si se prioriza el rendimiento o la potencia para la aplicación dada. Nunca es deseable operar en el intervalo de la curva en el que comienza a caer la potencia.

5.1.5 Rendimiento

El rendimiento energético de una pila de combustible se define como la relación entre la energía útil producida con respecto a la variación de la entalpía entre sus flujos de entrada y salida. Desafortunadamente, no se dispone de toda la entalpía de reacción para realizar un trabajo útil. Una parte de la entalpía se suma al desorden del universo en forma de entropía y se pierde; el resto se conoce como la «energía libre de Gibbs» (ΔG). En el proceso de conversión del hidrógeno a energía eléctrica, la pila de combustible también produce calor. Si este calor no es aprovechado, se considera como energía perdida, lo que limita la eficiencia desde el principio. Para tener esto en cuenta, se define el rendimiento ideal (η_{ideal}) de la pila de combustible, como la relación entre la entalpía libre de reacción (ΔG), que representa el trabajo útil liberado durante la reacción y la entalpía de reacción (ΔH), que representa la energía liberada durante la reacción:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{5.1}$$

La diferencia entre la entalpía de reacción (ΔH) y la entalpía libre de reacción (ΔG) determina el calor liberado (Q), que se puede expresar como:

$$Q = \Delta H - \Delta G = T \cdot \Delta S \tag{5.2}$$

donde:

- T = Temperatura del ambiente (K).
- ΔS Entropía de la reacción (J/mol).

Por tanto, el rendimiento ideal de una pila de combustible se podría determinar combinando las ecs. 5.1 y 5.2, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\eta_{\text{ideal}} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \tag{5.3}$$

Para una pila de combustible de membrana polimérica en condiciones estándar (P = 1 atm y T = 25 ºC), ΔG = 237,2 kJ/mol y ΔH = 285,8 kJ/mol [33], por lo que sustituyendo en la ec. 5.1, se concluye que su rendimiento ideal es de η_{ideal} = 0,829.

La tensión de cada celda está relacionada con la energía libre de Gibbs de acuerdo con la ec. 5.4.

$$V_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G}{n \cdot F} \tag{5.4}$$

donde n es el número de electrones que participan en la reacción (expresado como mol de electrones) y F es la constante de Faraday, que es igual a 96.500 culombios por mol de electrones [32]. Sustituyendo valores en la ec. 5.4:

$$V_{\text{ideal}} = 237{,}2\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol agua}} \times \frac{1000\text{J}}{\text{kJ}} \times \frac{1\ \text{mol agua}}{2\ \text{mol e}^-} \times \frac{1\ \text{mol e}^-}{96.500\ \text{C}} = 1{,}229\ \frac{\text{J}}{\text{C}} = 1{,}229\ \text{V} \tag{5.5}$$

Cada celda puede generar una tensión teórica máxima de 1,229 V (a 25 ºC y 1 atmósfera). Por tanto, el rendimiento de la celda de combustible es simplemente la relación entre la tensión real que produce la celda con respecto a este máximo teórico:

$$\eta_{\text{celda}} = \frac{V_{\text{real}}}{1{,}229\ \text{V}} \tag{5.6}$$

Para una celda de combustible real, las tensiones típicas están entre 0,5 y 0,6 V con cargas de operación normales y pueden alcanzar 1,1 V en condiciones de circuito abierto. Por lo tanto, el rendimiento electroquímico de la celda está típicamente comprendido entre un 40 y 50 %, que en condiciones de circuito abierto puede alcanzar el 90 % [32].

El rendimiento eléctrico de una pila de combustible se define como el cociente entre la energía eléctrica útil y la entalpía de reacción [33]:

$$\eta_{\text{eléctrico}} = \frac{V_{\text{real}} \cdot I \cdot t}{\Delta H} = \frac{V_{\text{real}} \cdot I \cdot t}{\frac{\Delta G}{\eta_{\text{ideal}}}} = \frac{V_{\text{real}} \cdot I \cdot t}{\frac{V_{\text{ideal}} \cdot I \cdot t}{\eta_{\text{ideal}}}} = \eta_{\text{ideal}} \cdot \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}} \tag{5.7}$$

Considerando nuevamente la pila de combustible de membrana polimérica en condiciones estándar:

$$\eta_{\text{eléctrica}} = 0{,}829 \cdot \frac{V_{\text{real}}}{1{,}229\ \text{V}} = 0{,}675\ \text{V}^{-1} \cdot V_{\text{real}} \tag{5.8}$$

En la Figura 5.6 se muestran las características de rendimiento de las pilas de combustible en comparación con otros sistemas de generación de energía eléctrica. Para poder realizar comparaciones de rendimiento entre las pilas de combustible y otros sistemas de generación

de energía, deben definirse de manera similar como dispositivos que consumen combustible y aire y entregan potencia de salida eléctrica. En cualquier caso, el combustible se extrae de un depósito en forma gaseosa o líquida que se ha almacenado después del refino u otro tipo de procesamiento. Los tres sistemas comprimen el aire atmosférico: el motor de combustión interna utiliza la acción del pistón, la turbina de gas utiliza un compresor acoplado al eje de transmisión, mientras que el motor de pila de combustible utiliza un compresor externo. Tanto el motor de combustión interna como la turbina de gas entregan energía mecánica al eje de transmisión acoplado a un generador eléctrico, mientras que la planta de energía de celda de combustible utiliza un inversor. Los tres sistemas rechazan el calor residual al entorno mediante una bomba de refrigerante, un radiador y otros equipos de gestión del calor. Además de lograr un rendimiento específico más alto que los motores térmicos, las pilas de combustible también exhiben un mayor rendimiento a cargas parciales y no sufren una caída brusca del rendimiento a medida que disminuye el tamaño del sistema.

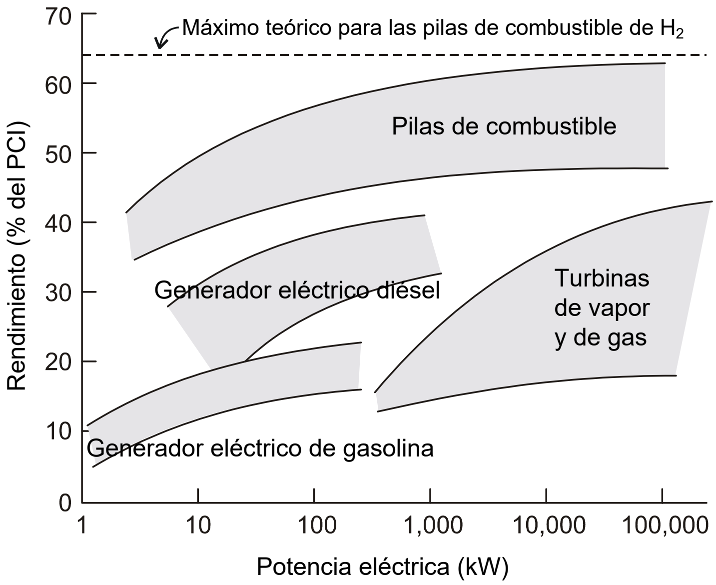


Figura 5.6: Comparación del rendimiento de varios sistemas de generación eléctrica. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

Cuando se utilizan como dispositivos de generación eléctrica, las pilas de combustible requieren menos transformaciones de energía que las asociadas con un motor térmico. Sin embargo, cuando se utilizan como dispositivos de generación de energía mecánica, las pilas de combustible requieren un número igual de conversiones, aunque las transformaciones específicas son diferentes. Cada transformación de energía conlleva una pérdida de exergía asociada, de modo que cuantas menos transformaciones haya, mayor será el rendimiento. Por lo tanto, las pilas de combustible son más apropiadas para aplicaciones que requieren energía eléctrica como producto final, en lugar de energía mecánica.

5.1.6 Tipos de pilas de combustible

Existe una gran variedad de pilas de combustible en distintos estados de desarrollo. Las pilas de combustible se pueden clasificar de acuerdo con diversos criterios, atendiendo a las combinaciones de combustibles y oxidantes, al tipo de electrolito, a la temperatura de operación, etc. No obstante, la clasificación más común de las pilas de combustible se basa en el tipo de electrolito utilizado, que a su vez determina la temperatura de funcionamiento, según la cual esencialmente existen los siguientes tipos en orden creciente de temperatura de operación [32–34]:

- Pilas de combustible de membrana polimérica (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* — PEMFC) o de membrana de intercambio de protones (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* — PEMFC).
- Pilas de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* — AFC).
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* — PAFC).
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell* — MCFC).
- Pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* — SOFC).

La temperatura de operación y la vida útil de la pila de combustible imponen las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de los materiales utilizados. Los electrolitos acuosos están limitados a temperaturas de hasta unos 200 ºC, debido a la elevada presión de vapor del agua y a la mayor degradación a altas temperaturas.

Las pilas de combustible de baja temperatura suelen operar por debajo de 250 ºC [32]. Estas bajas temperaturas no permiten el reformado interno y, por lo tanto, requieren una fuente externa de hidrógeno. Por otro lado, se caracterizan por un arranque rápido y sufren menos problemas de materiales. Las pilas de combustible de baja temperatura más destacadas son las de membrana polimérica o de membrana de intercambio de protones (PEMFC), las alcalinas (AFC) y las de ácido fosfórico (PAFC).

Las pilas de combustible de alta temperatura operan a temperaturas superiores a 600 ºC y generan calor residual que se puede aprovechar en procesos posteriores con fines de cogeneración. Estas altas temperaturas permiten el reformado interno espontáneo de hidrocarburos ligeros, como el metano, en hidrógeno y carbono en presencia de agua. Esta reacción se produce en el ánodo sobre un catalizador de níquel siempre que se disponga de calor adecuado. Las pilas de combustible de alta temperatura reaccionan eficientemente sin necesidad de costosos catalizadores de metales nobles, como el platino. Por otro lado, la cantidad de energía liberada por la reacción electroquímica se reduce a medida que aumenta la temperatura de reacción. Las pilas de combustible de alta temperatura sufren graves problemas degradación,

debido a que pocos materiales pueden funcionar durante períodos prolongados en un entorno a alta temperatura. Además, el funcionamiento a alta temperatura no se adapta fácilmente a operaciones a gran escala y tampoco es adecuado cuando se requiere un arranque rápido. Por ello, las aplicaciones actuales de las pilas de combustible de alta temperatura se han centrado en generación eléctrica estacionaria, donde la posibilidad de alcanzar mayores rendimientos mediante integración del calor y cogeneración compensa las desventajas de la mayor descomposición del material y el arranque lento. Las pilas de combustible de alta temperatura más destacadas son las de carbonatos fundidos (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC).

En la Tabla 5.1 se recogen de forma resumida los tipos de pilas de combustible y sus características principales.

Cuadro 5.1: Tipos de pilas de combustible y características principales. (Fuente: adaptado a partir de [34]).

Tipo de pila	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana polimérica	Disolución alcalina	Ácido fosfórico	Carbonato líquido	Óxido cerámico
Temperatura de operación	50–100 ºC	50–220 ºC	150–220 ºC	∼650 ºC	600–1000 ºC
Transportador de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Rango de potencia	1 W - 100 kW	500 W - 10 kW	10 kW - 1 MW	50 kW - 10 MW	1 kW - 10 MW

Cada una de las distintas familias de pilas de combustible es adecuada para un tipo de aplicación particular, en función de su temperatura de operación, pureza de hidrógeno requerida, estado físico del electrolito, etc. Así, las MCFC y SOFC son las preferidas para aplicaciones estacionarias de generación de electricidad de gran potencia (del orden de megavatios). Las SOF, PAFC y AFC son idóneas para aplicaciones estacionarias de generación de electricidad de baja potencia, como por ejemplo en edificios y entornos domésticos. Las pilas de combustible que operan a baja temperatura, como las AFC y PEMFC son las más indicadas para aplicaciones móviles, como por ejemplo en el transporte. Por último, las PEMFC abren la posibilidad de utilizar las pilas de combustible en un gran número de aplicaciones con dispositivos electrónicos portátiles.

A continuación se exponen detalladamente las principales tecnologías de pilas de combustible existentes.

Pila de combustible de membrana polimérica

Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC), también denominadas pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, proporcionan una densidad ener-

gética elevada y presentan la ventaja de ser ligeras y de menor tamaño en comparación con otras pilas de combustible.

El electrolito de las PEMFC es una membrana delgada y sólida de un polímero de ácido sulfónico fluorado u otros polímeros similares, que son excelentes conductores de protones. El único líquido en estas pilas es agua, de modo que pueden trabajar en cualquier orientación con mínimos problemas de corrosión. No obstante, la gestión del agua en la membrana es crítica para un funcionamiento eficiente, ya que la pila de combustible debe operar en condiciones que impidan que el agua obtenida como subproducto se evapore más rápidamente de lo que se produce, pues la membrana precisa mantenerse siempre hidratada. Una manera de evitar la deshidratación de la membrana consiste en saturar a los gases con vapor de agua a la entrada de la pila.

Los protones generados en el ánodo atraviesan el electrolito sólido de membrana hasta el cátodo, donde se combinan con el oxígeno para formar agua. Las reacciones que tienen lugar en los electrodos de una pila PEMFC son las siguientes, siendo E^0 los potenciales estándar de cada semirreacción:

$$\begin{array}{lll} \text{Ánodo:} & H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- & E^0 = 0\ \text{V} \\ \text{Cátodo:} & \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2O & E^0 = 1{,}23\ \text{V} \end{array}$$

En el ánodo, el hidrógeno se difunde a través del soporte del electrodo y se oxida sobre las partículas del catalizador. Los protones generados migran hacia la membrana, mientras que los electrones lo hacen hacia los terminales eléctricos de la pila de combustible. Por tanto, el material del ánodo tiene que ser poroso a los gases además de ser un conductor eléctrico [34]. Los electrodos porosos de carbono contienen un catalizador de platino que, además de encarecer el sistema, limita el tipo de combustible que puede alimentarse debido a su extrema sensibilidad a la contaminación por monóxido de carbono. Este problema se agudiza en caso de que la pureza del hidrógeno no sea suficientemente alta. Por ello, y añadido a la limitación de la temperatura de operación de generalmente hasta unos 120 ºC impuesta por el polímero de la membrana, las PEMFC utilizan hidrógeno de gran pureza [33].

Las PEMFC operan a temperaturas relativamente bajas (50–100 ºC), proporcionan densidades de corriente elevadas (de hasta 1 A/cm^2) y tienen tiempos de respuesta rápidos, lo que permite que arranquen rápidamente con menor tiempo de calentamiento que otras pilas de combustible [34]. Esto supone la ventaja de un menor desgaste de los componentes del sistema, aumentando la vida útil del mismo. Por el contrario, el calor residual no suele ser aprovechable para cogeneración u otro fin energético útil.

Por últimos, las PEMFC tienen una densidad de potencia limitada por problemas de transporte de masa [34]. Se trata de un problema de dinámica de fluidos, consistente en que el

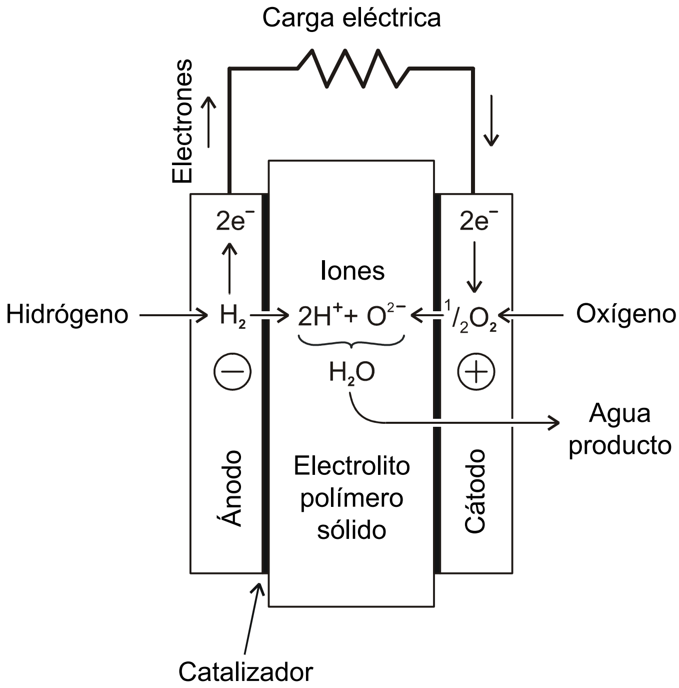


Figura 5.7: Esquema de una pila de combustible de membrana polimérica. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

oxígeno tiene que acceder al cátodo al mismo tiempo que el agua que se produce en la reacción tiene que abandonarlo. Esta limitación se agrava por la condensación del agua en el electrodo y cuando la pila se alimenta con aire en lugar de oxígeno puro.

Pila de combustible alcalina

Las pilas de combustible alcalinas (AFC) fueron inventadas por Francis Thomas Bacon en 1932, y desde entonces han sido mejoradas hasta el punto de convertirse en una tecnología lo suficientemente madura como para ser utilizada en aplicaciones aeroespaciales [34]. Además, son las pilas de combustible más baratas de fabricar. Las AFC habitualmente operan a temperaturas comprendidas entre 65 y 220 ºC [32].

Las AFC están formadas por dos electrodos porosos alimentados por hidrógeno y oxígeno y separados por un electrolito alcalino, que suele ser hidróxido de potasio (KOH) concentrado (85 % en peso) a altas temperaturas de operación (unos 200–250 ºC), o KOH menos concentrado (30–50 %) para temperaturas de operación menores (< 120 ºC) [33, 34]. El electrolito se retiene en una matriz y se puede utilizar gran variedad de metales como catalizadores en el ánodo y el cátodo (p.ej, níquel, plata, óxidos metálicos, espinela y metales nobles).

Los electrodos de estas pilas de combustible permiten la difusión del gas y del electrolito en su interior para que las reacciones electroquímicas tengan lugar de manera eficiente a

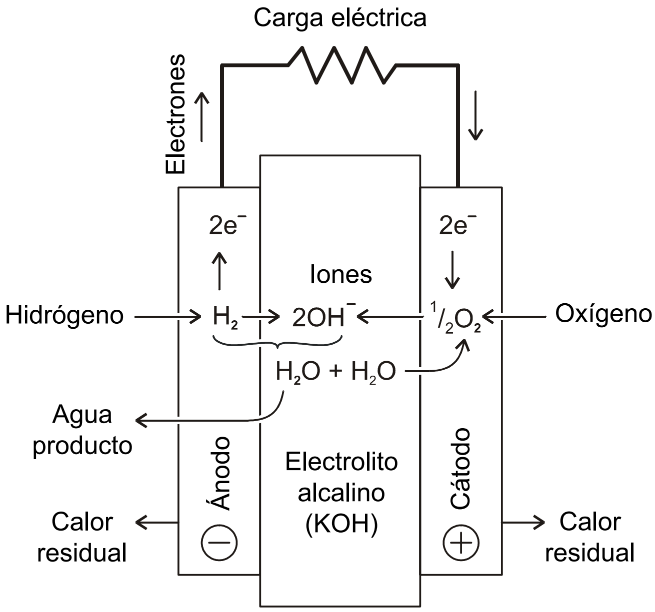


Figura 5.8: Esquema de una pila de combustible alcalina. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

temperaturas bajas. En los electrodos de una AFC se producen las siguientes reacciones, en las que los iones hidroxilo generados se transfieren del cátodo al ánodo a través del electrolito:

$$\text{Ánodo:}\quad H_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,e^-$$
$$\text{Cátodo:}\quad \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^-$$

Una de las principales ventajas de las AFC es su excelente funcionamiento con hidrógeno y oxígeno frente a otras pilas de combustible, debido a la rápida cinética del oxígeno en el electrodo y a su flexibilidad para utilizarse en un amplio rango de electrocatalizadores. Por ello, no es necesario utilizar metales nobles en el electrodo catódico y puede usarse el níquel. En cambio, en el ánodo resulta imprescindible la utilización del platino en forma de pequeñas partículas. Las AFC presentan un elevado rendimiento, próximo al 60–70 %, debido en parte a la velocidad a la que transcurren las reacciones que se producen en ellas [33].

El principal inconveniente de las AFC reside en su enorme sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono, que reacciona con el electrolito y origa caronatos que precipitan y bloquean los poros de los electrodos. De hecho, incluso pequeñas cantidades de dióxido de carbono como el 0,03–0,05 % en volumen que suele haber en el aire pueden afectar al funcionamiento de las AFC, siendo imprescindible purificar tanto el hidrógeno como el oxígeno utilizados. Este proceso de purificación supone un incremento en el coste de operación de las AFC, cuya vida útil es menor debido a la susceptibilidad que presentan a este tipo de contaminación.

Pila de combustible de ácido fosfórico

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) son las más desarrolladas a nivel comercial y ya se encuentran en operación en aplicaciones muy diversas. Estas pilas operan a temperaturas comprendidas entre 150 y 220 ºC, utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado al 100 % como electrolito y catalizadores metálicos costosos como el platino [32, 33]. A estas temperaturas, los ácidos más habituales (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc.) son menos estables y más volátiles que el ácido fosfórico. A temperaturas más bajas, el ácido fosfórico es un mal conductor iónico, y el envenenamiento del catalizador de platino con monóxido de carbono llega a ser severo. El ácido fosfórico concentrado minimiza la presión de vapor del agua, simplificando la gestión del agua en la pila. La matriz que se utiliza universalmente para contener el ácido fosfórico es carburo de silicio y tetrafluoroetileno.

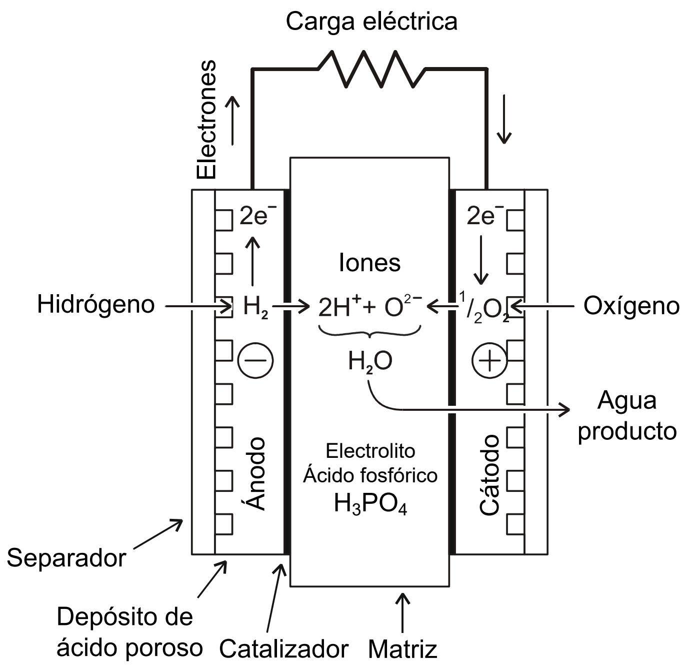


Figura 5.9: Esquema de una pila de combustible de ácido fosfórico. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

El combustible utilizado es el hidrógeno, que puede provenir de procesos de reformado. El monóxido de carbono que pueda contener la corriente de hidrógeno no supone un problema grave, puesto que en medio ácido no se forman carbonatos. Las reacciones que tienen lugar son:

$$\text{Ánodo:} \quad H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad \tfrac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2O$$

En el ánodo, el hidrógeno se oxida y origina protones y electrones, que son los que realizan el trabajo eléctrico útil. Los protones se difunden a través del electrolito líquido y alcanzan el

cátodo, donde reacciones con oxígeno para formar agua. En las pilas que operan en medio ácido como las PAFC, la cinética de reducción del oxígeno en el cátodo es más lenta que en el caso de las pilas que operan en medio básico, por lo que la preparación de los catalizadores de los electrodos es muy importante, ya que el medio ácido favorece la corrosión de los electrodos y la agregación de las partículas de platino, lo que supone una pérdida de superficie útil de catalizador.

A pesar de estos problemas, en la actualidad se comercializan PAFC de gran potencia ($\sim$200 kW) para aplicaciones estacionarias con una vida útil superior a 40.000 horas, aproximadamente cuatro años y medio de alimentación ininterrumpida [34]. Además, la temperatura del calor residual de las PAFC es suficientemente elevada como para calentar agua o aire, por lo que resulta útil para aplicaciones de cogeneración, con eficiencias del orden de un 85 %. No obstante, los sistemas PAFC logran rendimientos eléctricos de un 37–42 % con respecto al PCI del hidrógeno, comparativamente bajos con respecto a otras pilas de combustible [33].

Pila de combustible de carbonatos fundidos

Las pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) utilizan como electrolito una combinación de carbonatos alcalinos (litio, sodio y potasio), que se retiene en una matriz cerámica de aluminato de litio ($LiAlO_2$). La pila opera a 600–700 ºC y a presiones comprendidas entre 1 y 10 atm [17], de manera que los carbonatos alcalinos forman una sal fundida altamente conductora, en la que el transporte de los iones carbonato (CO_3^{2-}) desde el cátodo hasta el ánodo proporciona la conducción iónica [33].

En el ánodo, el hidrógeno reacciona con los iones carbonato y produce agua y dióxido de carbono. Los iones carbonato se regeneran en el cátodo mediante la reducción del oxígeno y posterior reacción con el dióxido de carbono. Los iones carbonato migran a través del electrolito del cátodo al ánodo y completan el circuito. Por su parte, el dióxido de carbono generado en el ánodo se recircula para ser utilizado en el cátodo.

$$\begin{aligned} &\text{Ánodo:} && H_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2\,e^- \\ &\text{Cátodo:} && \tfrac{1}{2}\,O_2 + CO_2 + 2\,e^- \longrightarrow CO_3^{2-} \end{aligned}$$

La alta temperatura de operación proporciona diversos beneficios. La pila estar compuesta por chapas de metales ampliamente disponibles con menor coste de fabricación. Las reacciones en la celda se producen con catalizadores de níquel, sin necesidad de costosos metales preciosos. El reformado puede transcurrir en el interior de la celda cuando se incluye el catalizador adecuado, lo que aumenta la eficiencia. Además, el calor residual posee una temperatura suficientemente elevada como para impulsar una turbina de gas o producir vapor de alta presión para una turbina de vapor o cogeneración. El aprovechamiento de los gases calientes

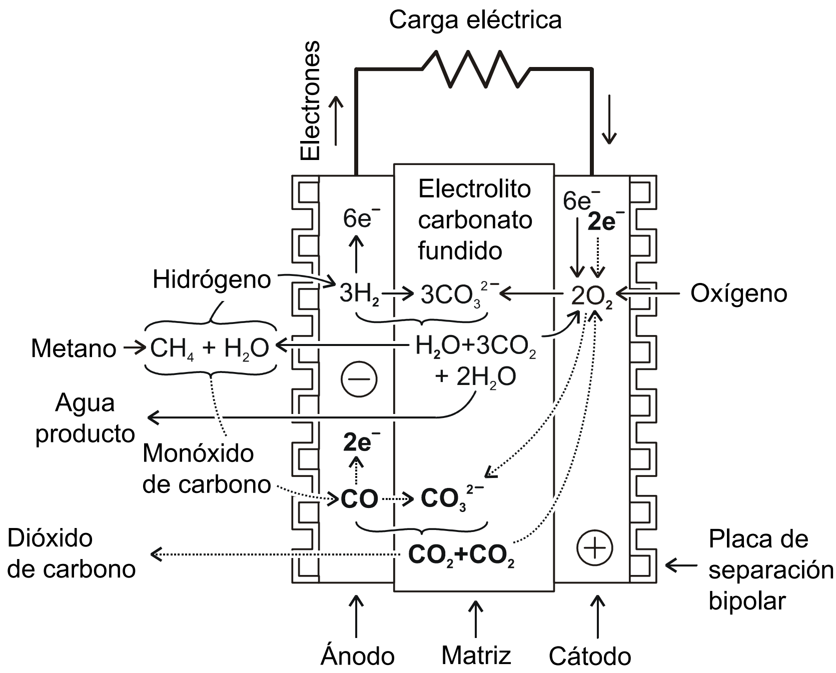


Figura 5.10: Esquema de una pila de combustible de carbonatos fundidos. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

que abandonan la pila aumenta el rendimiento global de un 60 % a un 85 % aproximadamente, en aplicaciones de 50 kW a 5 MW [34].

No obstante, las pilas MCFC presentan algunos inconvenientes: el electrolito es muy corrosivo y móvil, requiriéndose una fuente de dióxido de carbono en el cátodo para formar el ión carbonato. La tolerancia al azufre es baja y las altas temperaturas afectan negativamente a la estabilidad y vida útil de los materiales.

Pila de combustible de óxido sólido

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizan como electrolito un material cerámico duro y sólido, consistente en un óxido metálico no poroso, habitualmente óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3). Como materiales de electrodos, se suelen utilizar metales como el níquel y el cobalto [32]. Las SOFC operan a temperaturas comprendidas entre 600–1000 ºC, a las que se produce la conducción iónica por medio de iones de oxígeno (O^{2-}) [17, 33, 34]. Los iones O^{2-} se transfieren desde el cátodo, donde se forman por reducción del oxígeno, hasta el ánodo, donde reaccionan con el hidrógeno para formar agua. Las semirreacciones son:

$$\text{Ánodo:} \quad H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2\,e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad \tfrac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \longrightarrow O^{2-}$$

Es importante que el electrolito no sea conductor de electrones bajo las condiciones en las que se transfieren los iones porque, si esto sucede, se produce una pérdida de corriente que no se utiliza para realizar trabajo eléctrico. Como el electrolito es sólido, las SOFC admiten configuraciones muy diversas, como la tubular y la plana o monolítica. La construcción de la pila con cerámica sólida elimina los problemas de corrosión de las celdas de electrolito líquido y presenta la ventaja de impedir el paso directo de gas de un electrodo a otro. La ausencia de líquido también elimina el problema de movimiento o inundación del electrolito en los electrodos.

La elevada temperatura de operación de las SOFC requiere un aporte continuo de energía, lo que en principio supone una disminución de la eficiencia energética de la pila, a pesar de que la reacción electroquímica de la pila es exotérmica y libera una considerable cantidad de calor. No obstante, los gases de salida de la SOFC están también a temperaturas elevadas y pueden utilizarse para impulsar una turbina externa. El resultado es un sistema híbrido de cogeneración que permite alcanzar rendimientos conjuntos de hasta un 90 %. Por otro lado, las temperaturas de operación tan elevadas de las SOFC permiten el reformado catalítico de casi cualquier combustible en unidades adyacentes para suministrar el hidrógeno necesario para su funcionamiento. Por estos motivos, el mejor uso de las SOFC está en el campo de las aplicaciones estacionarias frente a las móviles.

Como principal inconveniente de las SOFC, se destaca que sus componentes deben ser muy resistentes a ciclos térmicos durante los procesos de encendido y apagado, existiendo notables restricciones en la selección de los materiales, lo que conlleva procesos de fabricación más complejos.

5.2 Motores de combustión interna

La tecnología de motores de combustión posee más de un siglo de antigüedad, durante el cual ha ido evolucionando tecnológicamente, demostrando un alto grado de madurez. En las décadas de 1860 y 1870, N.A. Otto (el inventor del ciclo Otto) utilizó un gas sintético en su motor de combustión, con un contenido de hidrógeno superior al 50 %. Sin embargo, desde el desarrollo del carburador, los hidrocarburos como la gasolina comenzaron a dominar como combustibles de alimentación en motores de combustión interna y el interés por el hidrógeno disminuyó notablemente. No obstante, el hidrógeno se ha utilizado ampliamente en la industria aeroespacial, ya que tiene la mayor relación energía/masa de cualquier combustible. En los últimos años, la preocupación y regulación más estricta sobre la contaminación del aire y el creciente interés por la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles han reavivado el interés en el hidrógeno como combustible [32]. Los motores de combustión interna de hidrógeno constituyen actualmente una tecnología disponible y fiable.

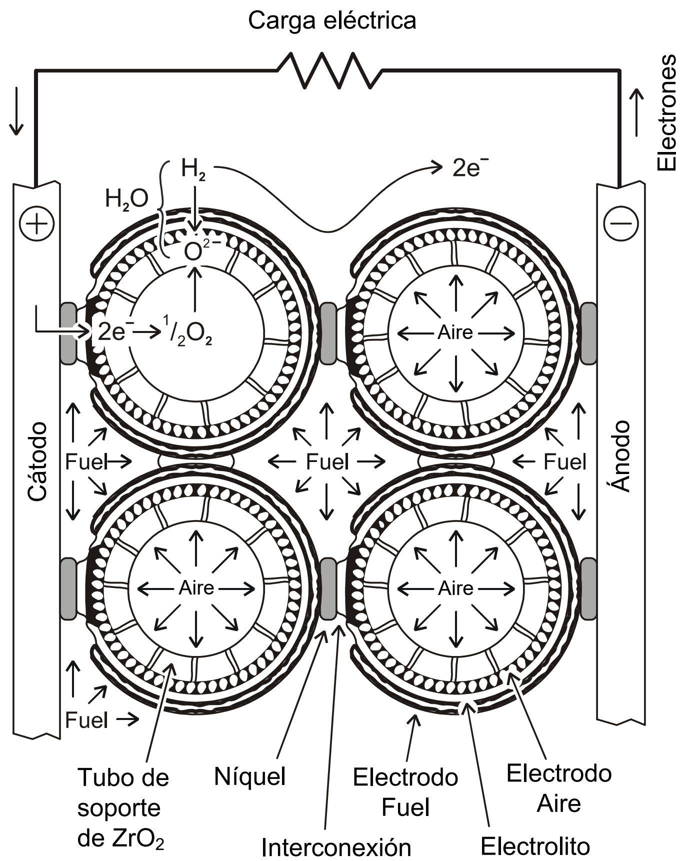


Figura 5.11: Esquema de una pila de combustible de óxido sólido. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

Existen dos tipos básicos de motores de combustión interna que utilizan hidrógeno como combustible: los motores de cuatro tiempos convencionales modificados y los motores rotativos Wankel de hidrógeno [34]. Un aspecto delicado que se debe tener en cuenta en los motores de convencionales de cuatro tiempos alimentados con hidrógeno es que la ignición de la mezcla hidrógeno/oxígeno puede tener lugar de forma prematura, lo que se conoce como autoencendido o autodetonación. El problema del autoencendido también puede ocurrir en los motores de gasolina, pero en el caso del hidrógeno se agrava debido a que la ignición del hidrógeno requiere menos energía y además la llama del hidrógeno avanza a una velocidad mayor, de modo que disminuye el tiempo disponible para extinguirla. Para solventar estos inconvenientes, los motores de cuatro tiempos de hidrógeno suelen tener cámaras de combustión de menor tamaño, válvulas refrigeradas y bujías de materiales con conductividad térmica elevada.

Los motores de combustión de hidrógeno de cuatro tiempos ofrecen rendimientos superiores en un 25–30 % con respecto a los motores equivalentes de gasolina [34]. Si además la inyección del hidrógeno no se lleva a cabo en estado líquido, los rendimientos pueden ser aún mayores, a expensas de un aumento considerable del desgaste de las partes móviles del sistema de inyección. Los motores de combustión interna que funcionan con gas natural pueden transformarse con ligeras modificaciones para que utilicen hidrógeno como combustible. Por

último, debido al gran margen de inflamabilidad del hidrógeno en comparación con otros combustibles, los motores de hidrógeno pueden operan con relaciones de aire/hidrógeno desde 34/1 hasta 180/1 [34].

El otro tipo de motor de combustión interna que puede utilizar hidrógeno como combustible es el motor ideado por Felix Heinrich Wankel, cuyo primer prototipo construyó en 1957. En el motor rotativo Wankel, los tiempos de un motor convencional tienen lugar en una única cámara, pero en compartimentos diferentes. Esto se consigue mediante el movimiento rotatorio de un pistón triangular, que realiza un giro de centro variable. El pistón mantiene sus tres vértices en contacto con las paredes de la cámara de combustión, delimitando así tres compartimentos separados que se expanden y contraen alternativamente. Al igual que en el motor de cuatro tiempos, el motor rotativo Wankel utiliza la presión producida por la combustión del hidrógeno para generar el movimiento. No obstante, a diferencia del motor de cuatro tiempos, apenas existen problemas de autoencendido [34]. Una opción adicional consiste en suministrar agua pulverizada en la inyección del hidrógeno, de forma que la presión ejercida sea aún mayor, logrando un mayor rendimiento del motor. Un problema destacado que presentan los motores rotativos Wankel reside en la dificultad de mantener la lubricación de las partes móviles, puesto que el agente lubricante está en contacto con la mezcla de combustible y aire.

5.2.1 Relación aire/combustible

La combustión teórica o estequiométrica de hidrógeno y oxígeno es:

$$
\begin{aligned}
&2\,H_2 + O_2 && \rightarrow && 2\,H_2O \\
&\text{Moles de } H_2 \text{ para combustión completa} && = && 2 \text{ moles} \\
&\text{Moles de } O_2 \text{ para combustión completa} && = && 1 \text{ mol}
\end{aligned}
$$

Debido a que se utiliza aire en lugar de oxígeno puro como oxidante, el nitrógeno en el aire debe incluirse en el cálculo:

$$
\begin{aligned}
\text{Moles de } N_2 &= \text{Moles de } O_2 \times \tfrac{79\,\%\ N_2 \text{ en el aire}}{21\,\%\ O_2 \text{ en el aire}} = 3{,}762 \times \text{Moles de } O_2 \\
\text{Moles de aire} &= \text{Moles de } O_2 + \text{Moles de } N_2 = (1 + 3{,}762) = 4{,}762 \times \text{Moles de } O_2
\end{aligned}
$$

La relación estequiométrica aire/combustible para la mezcla aire/hidrógeno (A/H) es:

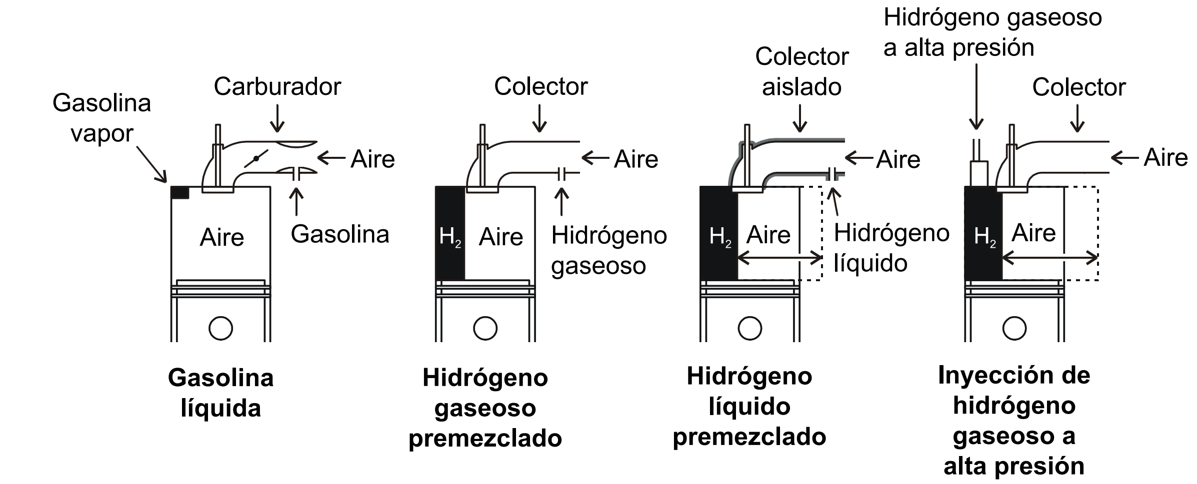
$$
A/H = \frac{32 \text{ g/mol } O_2 + 3{,}762 \ \frac{\text{mol } N_2}{\text{mol } O_2} \times 28 \text{ g/mol } N_2}{2 \ \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } O_2} \times 2 \text{ g/mol } H_2} = 34{,}334
$$

Como muestran estos cálculos, la relación A/H estequiométrica para la combustión completa del hidrógeno en el aire es de aproximadamente 34/1 en términos de masa. Esto significa que para una combustión completa, se requieren 34 kg de aire por cada kg de hidrógeno, un valor mucho mayor que la relación aire/combustible de 14,7/1 requerida para la combustión completa de la gasolina.

Por otro lado, el porcentaje de la cámara de combustión ocupada por hidrógeno para una mezcla estequiométrica es:

$$\%H_2 = \frac{2\ \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } O_2}}{2\ \frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } O_2} + 4{,}762\ \frac{\text{mol aire}}{\text{mol } O_2}} \times 100 = 29{,}577$$

Puesto que el hidrógeno es un combustible gaseoso en condiciones ambientales, ocupa más volumen de la cámara de combustión que un combustible líquido. Por tanto, una fracción menor de la cámara de combustión puede estar ocupada por aire. En condiciones estequiométricas, el hidrógeno ocupa casi un 30 % de la cámara de combustión, en comparación con alrededor del 1 al 2 % de la gasolina. La Figura 5.12 compara los volúmenes de la cámara de combustión y el contenido de energía en motores de gasolina e hidrógeno.



	Gasolina líquida	Hidrógeno gaseoso premezclado	Hidrógeno líquido premezclado	Inyección de hidrógeno gaseoso a alta presión
Combustible	1.04 in^3 (17 cc)	18.3 in^3 (300 cc)	24.7 in^3 (405 cc)	25.6 in^3 (420 cc)
Aire	60 in^3 (983 cc)	42.7 in^3 (700 cc)	58.9 in^3 (965 cc)	61.0 in^3 (1000 cc)
Energía	840 cal (3.5 kJ)	710 cal (3.0 kJ)	970 cal (4.0 kJ)	1010 cal (4.2 kJ)
(%)	(100)	(85)	(115)	(120)

Figura 5.12: Comparación del volumen de la cámara de combustión y el contenido de energía en motores de gasolina e hidrógeno. (Fuente: adaptado a partir de [32]).

Dependiendo del método utilizado para suministrar el hidrógeno al motor, la potencia de salida en comparación con un motor de gasolina puede oscilar entre el 85 % (inyección por colector de admisión) y el 120 % (inyección a alta presión) [32].

Debido al amplio rango de inflamabilidad del hidrógeno, los motores de hidrógeno pueden funcionar con relaciones aire/combustible de entre 34/1 (estequiométrica) y 180/1. La relación aire/combustible también se puede expresar en términos de relación de equivalencia, denotada por ϕ, igual a la relación aire/combustible estequiométrica dividida por la relación aire/combustible real. Para una mezcla estequiométrica, la relación aire/combustible real es igual a la relación aire/combustible estequiométrica y, por lo tanto, ϕ es igual a la unidad. Para

las combustiones con exceso de aire, ϕ será un valor menor que uno. Por ejemplo, un valor de $\phi = 0{,}5$ significa que hay dos veces más aire disponible para la combustión del que se requiere teóricamente.

5.2.2 Rendimiento térmico

El rendimiento termodinámico teórico de un motor de ciclo Otto se basa en la relación de compresión del motor y el coeficiente de dilatación adiabática del combustible como se muestra en la ec. 5.9.

$$\eta_{\text{térmico}} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}} \tag{5.9}$$

donde:

V_1/V_2	=	Relación de compresión.
γ	=	Coeficiente de dilatación adiabática (relación de capacidades caloríficas).
$\eta_{\text{térmico}}$	=	Rendimiento térmico teórico.

Cuanto mayor sea la relación de compresión y/o la relación de capacidades caloríficas, mayor será el rendimiento termodinámico del motor. El límite de la relación de compresión de un motor se establece en función de la resistencia del combustible al autoencendido. Una alimentación pobre en hidrógeno (con alta relación aire/hidrógeno) es menos susceptible al autoencendido que la gasolina convencional y, por lo tanto, puede tolerar relaciones de compresión más altas [32].

El coeficiente de dilatación adiabática está relacionado con la estructura molecular del combustible. Cuanto menos compleja sea la estructura molecular, mayor será su coeficiente de dilatación adiabática. El hidrógeno ($\gamma = 1{,}4$) tiene una estructura molecular mucho más simple que la gasolina y, por tanto, su coeficiente de dilatación adiabática es mayor que el de la gasolina convencional ($\gamma = 1{,}1$).

5.2.3 Problemas de autoencendido y soluciones

El problema principal que se ha hallado en el desarrollo de motores de hidrógeno es el autoencendido. Se trata de un problema mucho mayor en los motores de hidrógeno que en otros motores de combustión interna, debido a la menor energía de ignición y al rango de inflamabilidad más amplio del hidrógeno.

El autoencendido ocurre cuando la mezcla de combustible en la cámara de combustión se enciende antes de la ignición por la bujía, provocando un funcionamiento ineficiente y brusco. También se pueden desarrollar condiciones de retroceso si el autoencendido se origina cerca

de la válvula de admisión de combustible y la llama resultante se desplaza de vuelta hacia el sistema de admisión. A continuación se describen las opciones disponibles para solucionar los problemas de autoencendido.

Sistemas de suministro de combustible

Adaptar o rediseñar el sistema de suministro de combustible puede resultar eficaz para reducir o eliminar el autoencendido.

El sistema de suministro de combustible de hidrógeno se puede dividir en tres tipos principales: inyección central o «carburada», inyección indirecta e inyección directa. Los sistemas de inyección de combustible central e indirecta forman la mezcla de aire y combustible durante la carrera de admisión. En el caso de la inyección central, la inyección se realiza en la entrada del colector de admisión de aire. En el caso de inyección indirecta, se inyecta en la precámara de entrada. La inyección directa de cilindros es tecnológicamente más sofisticada e implica formar la mezcla de aire y combustible dentro del cilindro de combustión después de que la válvula de admisión de aire se haya cerrado, evitando por completo el autoencendido durante la carrera de admisión. La potencia de salida de un motor de hidrógeno de inyección directa es un 20 % mayor que la de un motor de gasolina y un 42 % mayor que la de un motor de hidrógeno con carburador [32].

Dilución térmica

Los problemas de autoencendido se pueden controlar mediante técnicas de dilución térmica como la recirculación de gases de escape (*Exhaust Gas Recirculation* — EGR) o la inyección de agua.

Como su nombre indica, un sistema EGR recircula una parte de los gases de escape de regreso al colector de admisión. La introducción de gases de escape ayuda a reducir la temperatura de los puntos calientes, reduciendo la posibilidad de autoencendido. Además, la recirculación de gases de escape reduce la temperatura máxima de combustión, lo que reduce las emisiones de NO_X. Por lo general, una recirculación de los gases de escape del 25 al 30 % es eficaz para eliminar el autoencendido [32]. Por otro lado, la potencia de salida del motor se reduce cuando se usa un sistema EGR. La presencia de gases de escape reduce la cantidad de mezcla de combustible que accede a la cámara de combustión.

Otra técnica para diluir térmicamente la mezcla de combustible es la inyección de agua. Inyectar agua en la corriente de hidrógeno antes de mezclarla con aire produce mejores resultados que inyectarla en la mezcla de hidrógeno y aire dentro del colector de entrada. Un problema potencial de este tipo de sistema es que el agua puede mezclarse con el aceite de lubricación.

Diseño del motor

El medio más eficaz de controlar el autoencendido y la detonación es rediseñar el motor para la utilización de hidrógeno, específicamente la cámara de combustión y el sistema de refrigeración.

Se puede utilizar una cámara de combustión en forma de disco (con pistón y extremo superior de la cámara planos) para reducir las turbulencias dentro de la cámara. La forma del disco ayuda a reducir las componentes de velocidad radial y tangencial durante la compresión.

Dado que los hidrocarburos no quemados no son una preocupación en los motores de hidrógeno, se puede utilizar una gran relación diámetro/carrera. Además, para adaptarse a la mayor amplitud de velocidades de llama que se producen, se precisan dos bujías. El sistema de refrigeración debe estar diseñado para proporcionar un flujo uniforme a todas las zonas que necesitan enfriamiento. Otras medidas adicionales para disminuir la probabilidad de autoencendido son el uso de dos válvulas de escape pequeñas en lugar de una sola grande, y el desarrollo de un sistema de barrido efectivo, es decir, un medio para desplazar los gases de escape de la cámara de combustión con aire fresco.

Sistemas de encendido

Debido a la baja energía de ignición del hidrógeno, encender el hidrógeno es fácil y se pueden usar sistemas de encendido de gasolina. En relaciones de aire/combustible muy pobres (130/1 a 180/1), la velocidad de la llama se reduce considerablemente y se prefiere el uso de un sistema de bujía doble.

Los sistemas de encendido que utilizan un sistema de chispa residual no deben usarse para motores de hidrógeno. Estos sistemas provocan chispas cada vez que el pistón está en el punto muerto superior, tanto cuando el pistón está en la carrera de compresión o en la carrera de escape. Para los motores de gasolina, los sistemas de chispas residuales funcionan bien y son menos costosos que otros sistemas. Para los motores de hidrógeno, las chispas residuales son una fuente de autoencendido.

5.2.4 Potencia

La salida de potencia máxima teórica de un motor de hidrógeno depende de la relación aire/combustible y del método de inyección de combustible utilizado.

Como se mencionó anteriormente, la relación estequiométrica de aire/combustible para el hidrógeno es de 34/1. Con esta relación aire/combustible, el hidrógeno ocupará el 29 % del volumen de la cámara de combustión dejando sólo el 71 % para el aire. Por tanto, el contenido

energético de esta mezcla será menor que si el combustible fuera gasolina, ya que como la gasolina es un líquido, ocupa un volumen muy pequeño de la cámara de combustión, permitiendo que entre más aire.

Dado que tanto el método de inyección central o «carburada» como el método de inyección indirecta mezclan el combustible y el aire antes de que acceda a la cámara de combustión, estos sistemas limitan la potencia teórica máxima obtenible a aproximadamente el 85 % de la de los motores de gasolina. En los sistemas de inyección directa, que mezclan el combustible con el aire después de que la válvula de admisión se haya cerrado (y por lo tanto la cámara de combustión tiene un 100 % de aire), la potencia máxima del motor puede resultar aproximadamente un 15 % mayor que la de los motores de gasolina.

Por lo tanto, dependiendo de cómo se suministre el combustible, la potencia máxima de un motor de hidrógeno puede ser un 15 % mayor o un 15 % menor que la de un motor de gasolina si se usa una relación estequiométrica de aire/combustible [32]. No obstante, con una relación estequiométrica aire/combustible, al ser la temperatura de combustión muy alta se formará una cantidad mayor de óxidos de nitrógeno (NO_X), que es un contaminante crítico. Dado que una de las principales razones para usar hidrógeno como combustible en motores son las bajas emisiones contaminantes de los gases de escape, los motores de hidrógeno normalmente no están diseñados para operar con una relación estequiométrica de aire/combustible.

Por lo general, los motores de hidrógeno se diseñan para utilizar aproximadamente el doble del aire que se requiere teóricamente para una combustión completa. Con esta relación aire/combustible, la formación de NO_X se reduce prácticamente a cero. Sin embargo, esto también reduce la potencia de salida a aproximadamente la mitad que la de un motor de gasolina de tamaño similar. Para compensar esta pérdida de potencia, los motores de hidrógeno suelen ser más grandes que los motores de gasolina y/o están equipados con sistemas de sobrealimentación como turbocompresores [32].

5.2.5 Emisiones

La combustión de hidrógeno con oxígeno produce agua como único producto. Sin embargo, la combustión de hidrógeno con aire también puede producir óxidos de nitrógeno (NO_X). Los óxidos de nitrógeno se producen debido a las altas temperaturas generadas dentro de la cámara de combustión. Estas altas temperaturas hacen que parte del nitrógeno del aire se combine con el oxígeno del aire. La cantidad de NO_X formado depende de la relación aire/combustible, la relación de compresión del motor, la velocidad del motor, el tiempo de encendido y si se utiliza la dilución térmica [32].

Además de los óxidos de nitrógeno, puede haber trazas de monóxido de carbono y dióxido de carbono presentes en los gases de escape, debido al aceite filtrado que se quema en la

cámara de combustión. Dependiendo de las condiciones del motor (quema de aceite) y de la estrategia de operación utilizada (una proporción de aire/combustible rica o pobre), los motores de hidrógeno pueden producir desde casi cero emisiones (tan bajas como unas pocas ppm) a emisiones significativas de NO_X e incluso de monóxido de carbono.

5.3 Turbinas de gas

La industria de las turbinas de gas ha evolucionado mucho durante el siglo pasado. En el mercado de generación de energía se han centrado en lograr una mayor eficiencia, menores emisiones y mayor producción; mientras que, particularmente para el mercado aeroespacial, el peso y el tamaño más reducido han sido los criterios clave [45].

La fabricación de turbinas de gas de gran tamaño (>50 MW en ciclo simple), especialmente para aplicaciones de energía y cogeneración, ha estado dominada por un número relativamente pequeño de empresas: General Electric (GE), Siemens, Mitsubishi Heavy Industries (MHI) y Ansaldo [45]. Las turbinas de gas de tamaño mediano (5–50 MW equivalentes) a menudo se desarrollan para aplicaciones aeroespaciales como mercado principal, aunque también se utilizan en aplicaciones terrestres, incluida la producción de electricidad a menor escala como la cogeneración o la generación de energía distribuida. Existen otras turbinas de gas enfocadas al mercado de menos de 5 MW, fundamentalmente para aplicaciones de cogeneración y generación distribuida a pequeña escala.

Existen cuatro razones principales para sustituir los combustibles fósiles por hidrógeno como combustible en las turbinas de gas [46]. En primer lugar, la combustión de hidrógeno no emite sustancias contaminantes como el dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de azufre, etc, aunque se forman óxidos de nitrógeno (NO_X) debido al aire de admisión. En segundo lugar, la reacción química de combustión del hidrógeno es casi reversible y su ciclo químico se completa en un tiempo mucho más corto que el de los combustibles fósiles. En tercer lugar, las dimensiones de las turbinas de gas alimentadas con hidrógeno se pueden reducir porque la velocidad de combustión del hidrógeno es mucho mayor que la de los combustibles convencionales como el metano (CH_4), el propano (C_3H_8), etc. Finalmente, la temperatura de combustión del hidrógeno alcanza aproximadamente 2300 K, que es muy superior a la de los combustibles convencionales, permitiendo una mayor entrega de potencia.

El uso de hidrógeno como combustible para turbinas de gas se ha demostrado comercialmente, pero para utilizar de forma adecuada y segura el hidrógeno en una turbina de gas se debe tener en cuenta que existen notables diferencias entre las propiedades de combustión del hidrógeno y las de combustibles convencionales como el gas natural o el queroseno. Además de las diferencias en las propiedades de estos combustibles, se debe considerar el impacto en todos los sistemas de turbinas de gas, así como el balance general. Las turbinas de gas se

pueden configurar para funcionar con hidrógeno o combustibles similares como una nueva unidad, o modificarse incluso después de un servicio prolongado con combustibles tradicionales como el gas natural. El alcance de las modificaciones necesarias para configurar una turbina de gas para que funcione con hidrógeno depende de la configuración inicial de la turbina de gas y del equilibrio general de la planta, así como de la concentración de hidrógeno deseada en el combustible. No obstante, las cámaras de combustión de turbinas de gas convencionales no pueden quemar hidrógeno puro [39], ya que la combustión de hidrógeno puro conlleva un mayor riesgo de problemas como el retroceso de la llama, que puede causar daños catastróficos a los inyectores de combustible. Por ello, se deben rediseñar las cámaras de combustión de turbina de gas convencional para que pueda quemar hidrógeno puro.

Los principales fabricantes se han fijado el objetivo de poder ofrecer turbinas de gas capaces de quemar hidrógeno puro sin comprometer el rendimiento, los tiempos de arranque y las emisiones de NO_X, y están desarrollando cámaras de combustión secas de bajas emisiones para satisfacer la demanda esperada en las próximas décadas. Se han conseguido recientemente notables avances con diseños de cámaras de combustión con proporciones cada vez mayores de hidrógeno en el gas natural [45].

5.3.1 Rendimiento térmico

El rendimiento térmico teórico ($\eta_{\text{térmico}}$) del ciclo de turbina de gas ideal se puede estimar a partir de la ec. 5.10, de acuerdo con el esquema representado en la Figura 5.13 [46].

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{\frac{\tau}{\theta}\eta_c\eta_t - 1}{\left(\frac{\tau-1}{\theta-1}\right)\eta_c - 1} \tag{5.10}$$

donde $\tau = T_3/T_1$ y $\theta = T_2/T_1$, η_c es la eficiencia adiabática del compresor y η_t es la eficiencia adiabática de la turbina.

5.3.2 Emisiones

A pesar de que los gases de escape de las turbinas de gas alimentadas con hidrógeno están libres de dióxido de carbono, contienen óxidos de nitrógeno, cuyas emisiones han sido estrictamente reguladas durante las últimas décadas. Durante la combustión de hidrógeno, la formación de óxidos de nitrógeno está controlada principalmente por la temperatura a través del mecanismo cinético del NO_X (también llamado Zeldovich). Como la formación de los óxidos de nitrógeno es muy sensible a la temperatura, un pequeño aumento en de la temperatura máxima provoca un aumento exponencial de las emisiones de óxidos de nitrógeno. De hecho, las emisiones de óxidos de nitrógeno de los combustibles ricos en hidrógeno se han correlacionado muy bien con la temperatura de llama adiabática tanto en pruebas a escala de laboratorio como en turbinas de gas [47].

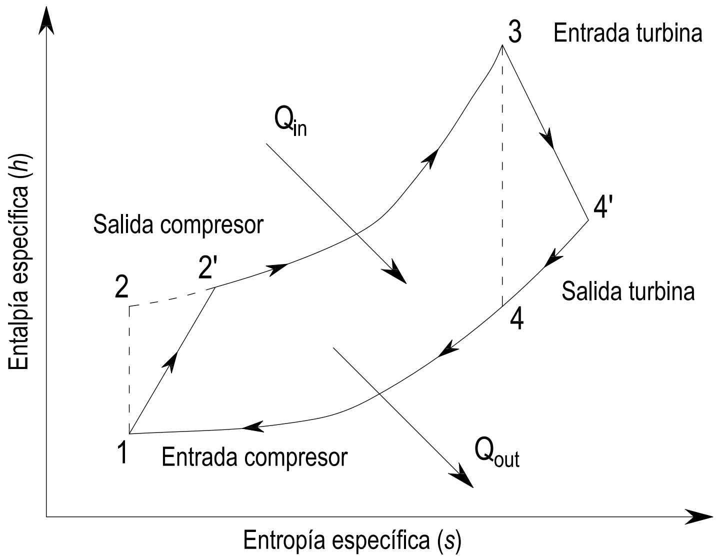


Figura 5.13: Diagrama *h–s* de un ciclo con turbina de gas alimentado con hidrógeno. (Fuente: elaboración propia a partir de [46]).

En las turbinas de gas modernas alimentadas con hidrocarburos, el problema de las regiones de alta temperatura se evita mezclando previamente el combustible y el aire antes de la combustión con cámaras de combustión secas de bajas emisiones (*Dry Low* NO_X — DLN) [47]. Debido al grado de mezcla de aire y combustible requerido previamente, esta tecnología ha tenido problemas durante muchos años relacionados con la estabilidad de la combustión: retroceso, extinción e inestabilidades termoacústicas. La tecnología actualmente está en fase comercial y los principales fabricantes ofrecen turbinas de gas que alcanzan niveles de emisiones de óxidos de nitrógeno dentro de los valores regulados sin la necesidad de sistemas de reducción catalítica (*Selective Catalytic Reduction* — SCR). Sin embargo, la aplicación de esta tecnología a combustibles ricos en hidrógeno no resulta tan eficaz debido a las características específicas de la combustión de hidrógeno: amplios límites de inflamabilidad, velocidades de reacción mucho más altas, difusión preferencial y temperaturas de llama más altas, que conducen a tiempos de autoignición más cortos y altas velocidades de llama. Como consecuencia, la combustión se produce demasiado rápido, antes de que el aire y el combustible hayan tenido tiempo de premezclarse adecuadamente, lo que da lugar a altas temperaturas y elevadas emisiones de óxidos de nitrógeno [47].

Hasta la fecha, las principales soluciones para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno a niveles aceptables son costosas en términos de penalizaciones de rendimiento o inversiones de capital o en mantenimiento, como por ejemplo la reducción catalítica selectiva [47, 48]. No obstante, se ha logrado un desarrollo considerable en las turbinas de gas de las plantas convencionales de ciclo combinado alimentadas con gas de síntesis, donde el hidrógeno es el principal componente del combustible, existiendo ya algunas plantas comerciales disponibles.

Otra solución para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno a niveles aceptables con-

siste en recircular los gases de escape a la entrada del compresor de la turbina de gas, tal y como se muestra en la Figura 5.14, de forma que el aire que entra en la cámara de combustión tenga un menor contenido de oxígeno, limitando inherentemente la temperatura de combustión y la formación de óxidos de nitrógeno. Esta solución ya se conoce dentro de los ciclos combinados convencionales de gas natural como recirculación de gases de escape (*Exhaust Gas Recirculation* — EGR). Los gases de escape en una turbina de gas de hidrógeno están compuestos principalmente por nitrógeno procedente del aire, siendo el resto de fracciones el vapor producto de la combustión del hidrógeno y el exceso de oxígeno. Esta solución garantiza niveles bajos de emisiones de óxidos de nitrógeno, siempre que las relaciones de recirculación se sitúen por encima de un 50 % [47, 48].

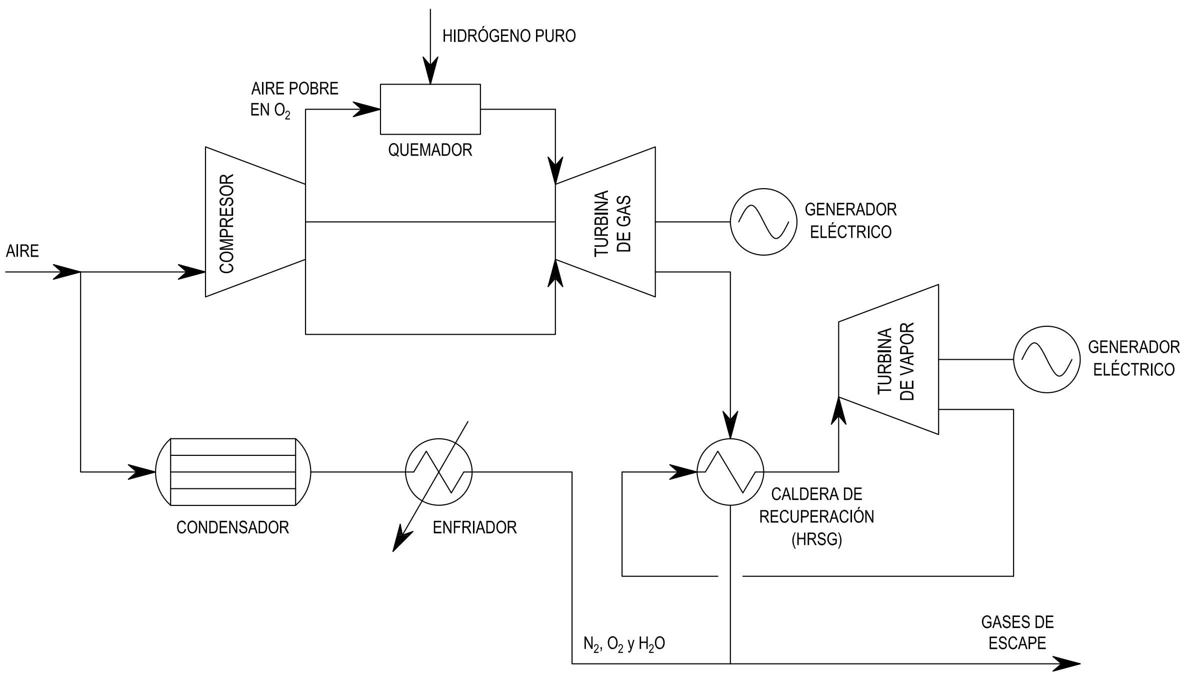


Figura 5.14: Turbina de gas de hidrógeno con recirculación de gases de escape en ciclo combinado. (Fuente: elaboración propia a partir de [48]).

Capítulo 6

Conclusiones

En el contexto actual de la transición energética desde una sociedad dependiente de los combustibles fósiles hacia un modelo energético más sostenible dominado por las energías renovables, el almacenamiento de energía es esencial. Existen varias tecnologías disponibles con diferentes principios físicos de funcionamiento, aplicaciones diversas y en distintas etapas de desarrollo tecnológico. Entre estas tecnologías de almacenamiento de energía destaca el hidrógeno como vector energético, que posee una serie de ventajas que lo diferencian del resto de sistemas de almacenamiento de energía, como su gran contenido energético por unidad de masa, niveles insignificantes de autodescarga, ausencia de limitaciones geográficas y gran variedad de aplicaciones, entre las que se incluye la interacción con los sistemas de generación eléctrica renovable. No obstante, también presenta notables desventajas frente al resto de las tecnologías de almacenamiento examinadas, entre las que cabe mencionar su bajo rendimiento, baja densidad de energía por unidad de volumen (lo que dificulta su almacenamiento) y otros problemas relacionados con la seguridad.

Como ya se ha comentado anteriormente, los sistemas de almacenamiento de energía constan de tres elementos fundamentales que determinan su rendimiento global: un sistema de transformación de potencia de entrada (PTS IN), un centro de almacenamiento (CS) y un sistema de transformación de potencia de salida (PTS OUT). A estos tres elementos se añade un sistema de control de carga y descarga (CDCS), además de una conexión a la red eléctrica o alimentación a una carga. En el caso particular de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica basados en hidrógeno, se han examinado las diferentes opciones y tecnologías disponibles actualmente, cuyos rendimientos en cada una de las tres etapas del sistema de almacenamiento (PTS IN, CS y PTS OUT) se resumen en la Tabla 6.1. Dado que la autodescarga en estos sistemas es prácticamente nula, en el rendimiento del CS se han incluido las operaciones posteriores a la generación del hidrógeno para posibilitar su almacenamiento (compresión, licuefacción, etc.).

En la Tabla 6.1, el rendimiento del PTS IN se define como la relación entre la masa de hi-

Cuadro 6.1: Rendimientos aproximados de las tecnologías disponibles para cada etapa en los sistemas almacenamiento de hidrógeno. (Fuente: elaboración propia).

SISTEMA	TECNOLOGÍA	RENDIMIENTO APROXIMADO	FUENTE
PTS IN	Electrolizador alcalino	50–70 %	[33, 35]
	Electrolizador de membrana polimérica	55–80 %	[33, 35, 39]
	Electrolizador de óxido sólido	85–90 %	[33, 49]
CS	Hidrógeno comprimido a 200 bar	(92 %) 88–95 %	[33, 39]
	Hidrógeno comprimido a 700 bar	(86 %) 80–91 %	[33, 39]
	Hidrógeno líquido	60–70 %	[33, 34, 39]
	Hidruros metálicos	65–80 %	[50]
PTS OUT	Pila de combustible de membrana polimérica	25–50 %	[39, 51, 52]
	Pila de combustible alcalina	50–70 %	[33, 39, 51]
	Pila de combustible de ácido fosfórico	30–50 %	[39, 51, 52]
	Pila de combustible de carbonatos fundidos	40–50 %	[39, 51, 52]
	Pila de combustible de óxido sólido	45–60 %	[39, 51, 52]
	Pila de combustible de óxido sólido + turbina de gas	60–75 %	[44, 49, 53]
	Motor de combustión interna	20–35 %	[32, 44, 54]
	Turbina de gas en ciclo simple	25–40 %	[32, 34]
	Turbina de gas en ciclo combinado (+ turbina de vapor)	40–60 %	[32, 34]

drógeno producida por su poder calorífico inferior y la energía eléctrica invertida; el rendimiento del CS está expresado en tanto por ciento sobre el poder calorífico inferior del hidrógeno; mientras que el rendimiento del PTS OUT está definido como el cociente entre la energía eléctrica producida y la cantidad de hidrógeno utilizado por su poder calorífico inferior. En el caso de los motores de combustión interna y las turbinas de gas, los valores de rendimientos indicados en la Tabla 6.1 corresponden a potencia mecánica en lugar de eléctrica, habiendo que considerar además el rendimiento del generador eléctrico acoplado en cada caso.

De la Tabla 6.1 se deduce que combinando los rendimientos de las tres etapas (PTS IN, CS y PTS OUT) que componen un sistema de almacenamiento de hidrógeno, con la tecnología disponible actualmente se podrían llegar a obtener rendimientos globales de hasta un 60 % como máximo en el mejor de los casos. No obstante, los rendimientos globales reales de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno suelen ser considerablemente más bajos y se espera que se sitúen comprendidos entre un 20–50 % durante esta década [3, 19]. Se trata asimismo de rendimientos globales comparativamente inferiores a los logrados con otras tecnologías disponibles actualmente para el almacenamiento de energía eléctrica, como el almacenamiento hidroeléctrico reversible, el almacenamiento de aire comprimido, el almacenamiento en volantes de inercia o la mayoría de las baterías. Si además se tiene en cuenta el rendimiento de la generación de energía eléctrica, los rendimientos de la electricidad consumida se reducen drásticamente, aunque esto es una característica común de todos los sistemas

de almacenamiento de energía eléctrica.

Los bajos rendimientos de los sistemas de almacenamientos de hidrógeno actuales conllevan importantes pérdidas exergéticas y limitan su aplicabilidad para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala frente a otras alternativas más eficientes. Sin embargo, aún presentan un gran potencial para aplicaciones móviles, autónomas o que requieran una alimentación ininterrumpida, así como para la gestión de la producción de las energías renovables no gestionables, especialmente en un modelo energético de generación eléctrica distribuida. La producción distribuida de hidrógeno electrolítico posibilitaría el autoconsumo de los excedentes de generación eléctrica y favorecería la creación de un mercado energético asociado más competitivo. Esta amplia variedad de aplicaciones se debe en gran parte al enorme contenido energético y mínima autodescarga del hidrógeno, además de la ausencia de restricciones geográficas, que le proporciona una ventaja competitiva frente al resto de tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica.

A pesar de su bajo rendimiento en comparación con la mayoría de las tecnologías disponibles actualmente, el almacenamiento de energía eléctrica en forma de hidrógeno está recibiendo un impulso político y empresarial sin precedentes, y se espera que la apuesta firme y decidida por esta tecnología pueda contribuir en los próximos años a mejorar la eficiencia energética global de la producción, almacenamiento y utilización final del hidrógeno como vector energético.

Bibliografía

[1] ANEKE, M; WANG, M. *Energy storage technologies and real life applications — A state of the art review*, Applied Energy, vol. 179, pp. 350–377, 2016.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097.

[2] TER-GAZARIAN, A. *Energy storage for power systems*, Peter Peregrinus Ltd., 1ª edición, Londres (Reino Unido), 1994. Disponible en: https://doi.org/10.1049/PBP0063E.

[3] BENATO, A; STOPPATO, A. *Pumped Thermal Electricity Storage: A technology overview*, Thermal Science and Engineering Progress, vol. 6, pp. 301–315, 2018.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.01.017.

[4] ALVA, G; LIN, Y; FANG, G. *An overview of thermal energy storage systems*, Energy, vol. 144, pp. 341–378, 2018. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.037.

[5] AKINYELE, DO; RAYUDU, RK. *Review of energy storage technologies for sustainable power networks*, Sustainable Energy Technologies and Assessments, vol. 8, pp. 74–91, 2014.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.seta.2014.07.004.

[6] PALIZBAN, O; KAUHANIEMI, K. *Energy storage systems in modern grids — Matrix of technologies and applications*, Journal of Energy Storage, vol. 6, pp. 248–259, 2016.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.est.2016.02.001.

[7] ZAFIRAKIS, DP. *Overview of energy storage technologies for renewable energy systems*, Stand-Alone and Hybrid Wind Energy Systems, pp. 29–80, 2010.
Disponible en: https://doi.org/10.1533/9781845699628.1.29.

[8] GALLO, AB; SIMÕES MOREIRA, JR; COSTA, HKM; SANTOS, MM; MOUTINHO DOS SANTOS, E. *Energy storage in the energy transition context:A technology review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 65, pp. 800–822, 2016.
Disponible en: http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.028.

[9] INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). *Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030*, 2017. Disponible en: https://www.irena.org/publications/2017/Oct/Electricity-storage-and-renewables-costs-and-markets.

[10] DESRUES, T; RUER, J; MARTY, P; FORMIGUÉ, JF. *A thermal energy storage process for large scale electric applications*, Applied Thermal Engineering, vol. 30, pp. 425–432, 2010.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.10.002.

[11] RIBEIRO, PF; JOHNSON, BK; CROW, ML; ARSOY, A; LIU, Y. *Energy Storage Systems for Advanced Power Applications*, Proceedings of the IEEE, vol. 89, pp. 1744–1756, 2001.
Disponible en: http://doi.org/10.1109/5.975900.

[12] PEÑA ALZOLA, R; SEBASTIAN, R; QUESADA, J; COLMENAR, A. *Review of flywheel based energy storage systems*, IEEE, pp. 1–6, 2011.
Disponible en: https://doi.org/10.1109/PowerEng.2011.6036455.

[13] AMIRYAR, M; PULLEN, K. *A Review of Flywheel Energy Storage System Technologies and Their Applications*, Applied Sciences, vol. 7, no. 3, p. 286, 2017.
Disponible en: https://doi.org/10.3390/app7030286.

[14] ARANI, AAK; KARAMI, H; GHAREHPETIAN, GB; HEJAZI, MSA. *Review of Flywheel Energy Storage Systems structures and applications in power systems and microgrids*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 69, pp. 9–18, 2017.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.166.

[15] DAOUD, MI; ABDEL KHALIK, AS; MASSOUD, A; AHMED, S; ABBASY, NH. *On the development of flywheel storage systems for power system applications: a survey*, IEEE, pp. 2119–2125, 2012.
Disponible en: https://doi.org/10.1109/ICElMach.2012.6350175.

[16] BREEZE, P. *Power System Energy Storage Technologies*, Power Generation Technologies, pp. 219–249, 2019. Disponible en: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102631-1.00010-9.

[17] SUBERU, MY; MUSTAFA, MW; BAHSIR, N. *Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 35, pp. 499–514, 2014. Disponible en: http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.009.

[18] EVANS, A; STREZOV, V; EVANS, TJ. *Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, pp. 4141–4147, 2012. Disponible en: http://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.048.

[19] DÍAZ-GONZÁLEZ, F; SUMPERA, A; GOMIS-BELLMUNTA, O; VILLAFÁFILA-ROBLES, R. *A review of energy storage technologies for wind power applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, pp. 2154–2171, 2012.
Disponible en: http://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.029.

[20] BURHEIM, OS. *Power System Energy Storage Technologies*, Power Generation Technologies, Elsevier, 2018. Disponible en: https://doi.org/10.1016/C2017-0-01046-7.

[21] MAHLIA, TMI; SAKTISAHDAN, TJ; JANNIFAR, A; HASAN, MH; MATSEELAR, HSC. *A review of available methods and development on energy storage; technology update*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 33, pp. 532–545, 2014.
Disponible en: http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.068.

[22] LUO, X; WANG, J; DOONER, M; CLARKE, J. *Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation*, Applied Energy, vol. 137, pp. 511–536, 2015. Disponible en: http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081.

[23] CABEZA, LF; MARTORELL, I; MIRÓ, L; FERNÁNDEZ, AI; BERRENECHE, C. *Introduction to thermal energy storage (TES) systems*, Advances in Thermal Energy Storage Systems, pp. 1–28, 2015.
Disponible en: https://doi.org/10.1533/9781782420965.1.

[24] BENATO, A. *Performance and cost evaluation of an innovative Pumped Thermal Electricity Storage power system*, Energy, vol. 138, pp. 419–436, 2017.
Disponible en: http://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.066.

[25] BENATO, A; STOPPATO, A. *Heat transfer fluid and material selection for an innovative Pumped Thermal Electricity Storage system*, Energy, vol. 147, pp. 155–168, 2018.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.045.

[26] WHITE, AJ; PARKS, G; MARKIDES, B. *Thermodynamic analysis of pumped thermal electricity storage*, Applied Thermal Engineering, vol. 53, no. 2, 291–298, 2013.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.03.030.

[27] ABARR, M; GEELS, B; HERTZBERG, J; MONTOYA, LD. *Pumped thermal energy storage and bottoming system part A: Concept and model*, Energy, vol. 120, pp. 320–331, 2017.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.089.

[28] SMALLBONE, A; JÜLCH, V; WARDLE, R; ROSKILLY, AP. *Levelised Cost of Storage for Pumped Heat Energy Storage in comparison with other energy storage technologies*, Energy Conversion and Management, vol. 152, pp. 221–228, 2017.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.047.

[29] HOWES, J. *Concept and Development of a Pumped Heat Electricity Storage Device*, Proceedings of the IEEE, vol. 100, no. 2, 2012.
Disponible en: https://doi.org/10.1109/jproc.2011.2174529.

[30] DING, Y; TONG, L; LI, Y; RADCLIFFE, J; WANG, L. *Liquid Air Energy Storage*, Storing Energy, pp. 167–181, 2016. Disponible en: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803440-8.00009-9.

[31] INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). *Hydrogen: A renewable energy perspective*, 2019. Disponible en: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Sep/IRENA_Hydrogen_2019.pdf.

[32] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*, 2001.
Disponible en: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office.

[33] LLERA SASTERA, EM; ZABALZA BRIBIÁN, I. *Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos*, Prensas Universitarias de Zaragoza, 1ª edición, Zaragoza, 2011.

[34] LLORCA PIQUÉ, J. *El hidrógeno y nuestro futuro energético*, Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, 1ª edición, Barcelona, 2010.

[35] ZENG, K; ZHANG, D. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications*, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 36, no. 3, p. 307–326, 2010.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002.

[36] INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY (IRENA). *Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition*, 2018.
Disponible en: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Sep/IRENA_Hydrogen_from_renewable_power_2018.pdf.

[37] YODWONG, B; GUILBERT, D; PHATTANASAK, M; KAEWMANEE, W; HINAJE, M; VITALE, G. *AC-DC Converters for Electrolyzer Applications: State of the Art and Future Challenges*, Electronics, vol. 9, no. 6, p. 912, 2020. Disponible en: https://doi.org/10.3390/electronics9060912.

[38] CARMO, M; FRITZ, DL; MERGEL, J; SOLTEN, D. *A comprehensive review on PEM water electrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, p. 4901–4934, 2013.
Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.

[39] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells*, 2015.

Disponible en: https://webstore.iea.org/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells [En línea].

[40] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *Hydrogen: More efforts needed*, 2020. Disponible en: https://www.iea.org/reports/hydrogen [En línea].

[41] TRIBUTSCH, H. *Photovoltaic hydrogen generation*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33, p. 5911–5930, 2008. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.017.

[42] JOSHI, A; DINCER, I; REDDY, BV. *Solar hydrogen production: A comparative performance assessment*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, p. 11246–11257, 2011. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.122.

[43] DJAFOUR, A; MATOUG, M; BOURAS, H; BOUCHEKIMA, M; AIDA, MS; AZOUI, B. *Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic principles*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, p. 4117–4124, 2011. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.099.

[44] LÉON, A. *Hydrogen Technology: Mobile and portable aplications*, Springer, 1ª edición, Heidelberg (Alemania), 2008. Disponible en: https://10.1007/978-3-540-69925-5.

[45] BROWN, A; WELCH, M. *Hydrogen as a Fuel for Gas Turbines*, The Chemical Engineer, 2020. Disponible en: https://www.thechemicalengineer.com/features/hydrogen-as-a-fuel-for-gas-turbines/ [En línea].

[46] KATO, S; NOMURA, N. *Hydrogen gas-turbine characteristics and hydrogen energy system schemes*, Energy Conversion and Management, vol. 38, p. 1319–1326, 1997. Disponible en: https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00161-6.

[47] DITARANTO, M; LI, H; LØVÅS, T. *Concept of hydrogen fired gas turbine cycle with exhaust gas recirculation: Assessment of combustion and emissions performance*, Int. J. Greenh. Gas Cont., vol. 37, p. 377–383, 2015. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.004.

[48] DITARANTO, M; HEGGSET, T; BERSTAD, D. *Concept of hydrogen fired gas turbine cycle with exhaust gas recirculation: Assessment of process performance*, Energy, vol. 192, p. 116646, 2020. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116646.

[49] DUHN, JD. *Development of highly efficient solid oxide electrolyzer cell systems*, Technical University of Denmark, 2017. Disponible en: http://orbit.dtu.dk/ws/files/138355580/Thesis_final_public_version.pdf.

[50] ADAMETZ, P; MÜLLER, K; ARLT, W. *Energy evaluation of hydrogen storage in metal hydrides*, International Journal of Energy Research, vol. 40, p. 1820–1831, 2016. Disponible en: https://doi.org/10.1002/er.3563.

[51] GENCELL ENERGY. *Comparing Fuel Cell Technologies*. Disponible en: https://www.gencellenergy.com/news/comparing-fuel-cell-technologies/ [En línea].

[52] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Catalog of CHP Technologies: Section 6. Technology Characterization — Fuel Cells*, 2015. Disponible en: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/catalog_of_chp_technologies_section_6._technology_characterization_-_fuel_cells.pdf.

[53] ORYSHCHYN, D; HARUN, NF; TUCKER, D; BRYDEN, KM; SHADLE, L. *Fuel utilization effects on system efficiency in solid oxide fuel cell gas turbine hybrid systems*, Applied Energy, vol. 228, p. 1953–1965, 2018. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.004.

[54] HOSSEINI, SE; BUTLER, B. *An overview of development and challenges in hydrogen powered vehicles*, International Journal of Green Energy, vol. 17, p. 13–37, 2019. Disponible en: https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1685999.